N° D'ORDRE
63

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

LAM THANH MY

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA RÉACTION ENTRE L'HYDROGÈNE ATOMIQUE ET LE PHOSPHORE

Soutenue le 10 Octobre 1962 devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD ... *Président*

Ch. EYRAUD .... } *Membres*
M. PEYRON ..... } *du Jury*

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

N° D'ORDRE
63

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

LAM THANH MY

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA RÉACTION ENTRE L'HYDROGÈNE ATOMIQUE ET LE PHOSPHORE

Soutenue le 10 Octobre 1962 devant la Commission d'Examen.

MM. R. BERNARD ... *Président*

Ch. EYRAUD .. . } *Membres*
M. PEYRON ..... } *du Jury*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD.

Doyen

M. GAUTHIER Henri

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD Henri	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALLCOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
VIRET	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie

.../...

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie Minérale
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	DAVID Louis	Géologie Générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mlle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY Maurice	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GAVIN	Géologie Générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mlle	GAUTHERON	Chimie-Biologie
	BERGEON	Physique C.S.U.
	MATHIEU	Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
	LUBET	Physiologie

Maîtres de Conférences Adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A mes Parents

Témoignage de toute ma gratitude et

de ma profonde affection

A mes Frères et Soeurs

Avec ma profonde affection

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0039

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur Maurice PEYRON, Maître de Conférences à l'I.N.S.A. qui a dirigé notre recherche et dont les encouragements et suggestions nous ont constamment guidés.

Que Monsieur le Professeur BERNARD trouve ici l'expression de notre gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'être Président de notre jury.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur Charles EYRAUD pour la bienveillante attention qu'il nous a témoignée au cours de notre travail.

Nous remercions Messieurs VINCENT, DAUSSIN et GAUTHERON pour leur aide technique dans la construction des appareillages, ainsi que Mademoiselle ROS pour la dactylographie de ce travail.

Nous ne saurions oublier nos comarades de laboratoire : Mademoiselle A. PICHON, Messieurs R. JOECKLE et J.C. AUDIDIER qui nous ont souvent aidé soit au cours des expériences, soit dans les calculs. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

TABLE DES MATIERES

Introduction 1

Première partie :

Les Spectres électroniques moléculaires et leurs intensités

Chapitre I : Niveaux d'énergie moléculaire 4

Chapitre II : Intensité des spectres électroniques moléculaires 19

Deuxième Partie :

Chapitre III : Méthode et appareillage expérimental 27

Chapitre IV : Mesure des fréquences et étude des niveaux d'énergie de la molécule émettrice 34

Chapitre V : Discussion générale 59

Conclusion 65

Légendes des figures importantes 66

Bibliographie 67

INTRODUCTION

La description du mécanisme intime des réactions chimiques fait souvent intervenir les radicaux libres comme produits intermédiaires à courte durée de vie. La connaissance des caractères et du comportement de ces radicaux est donc nécessaire pour q'uon puisse judicieusement les incorporer dans un schéma réactionnel. Une étude directe du plus grand nombre possible de ces radicaux se justifie par son incidence sur le problème fondamental du mécanisme des réactions chimiques. Cette étude directe doit préciser dans la mesure du possible la structure du radical, ses états d'excitation, sa durée de vie et son comportement vis-à-vis des autres espèces chimiques.

De telles études sont concevables seulement dans un système réactionnel aussi simple que possible. Dans cette perspective, la technique des réactions atomiques offre un moyen particulièrement séduisant de production des radicaux libres. Elle consiste à faire entrer des atomes en réaction avec d'autres atomes ou avec des molécules simples. Dans ces conditions, les radicaux sont formés soit à partir de leurs éléments constituants par des réactions d'association, soit par des réactions d'échange à partir d'espèces très simples. L'opération s'effectue en régime dynamique, c'est-à-dire avec renouvellement constant des réactifs. Il est possible de produire une concentration importante d'atomes libres (en particulier, H, N et O) de sorte que la quantité de radicaux obtenus est proportionnellement plus importante que dans les réactions chimiques classiques.

Les techniques d'étude par spectroscopie d'émission ou d'absorption en phase gazeuse dans les différentes régions de longueur d'onde sont particulièrement bien adaptées à la mise en évidence et à la détermination de la structure des radicaux ou molécules formés. L'état énergétique des espèces intéressantes

peut également être précisé à partir des mesures relatives d'intensité des différentes raies du spectre.

On peut également piéger à très basse température les produits de la réaction, de manière à stabiliser les espèces instables formées en phase gazeuse dans la zone de réaction. Cette stabilisation est avantageuse car elle permet d'avoir, à un instant donné, une quantité plus grande de radicaux libres accumulés au même endroit et disponibles pour des mesures spectroscopiques. Par contre, le contenu énergétique des espèces observées est alors profondément perturbé. En revanche, il est possible d'examiner de cette façon d'intéressants problèmes de transfert d'énergie dans les solides moléculaires.

Dans ce travail, la technique des réactions atomiques a été utilisée pour étudier la chimiluminescence produite par la réaction entre le phosphore et l'hydrogène.

On savait depuis longtemps que la vapeur de phosphore donne à la flamme de diffusion hydrogène - oxygène une faible coloration verte. Les premiers chercheurs [1,2] avaient attribué cette émission à la molécule P_2, par analogie avec l'émission de la molécule S_2 observée lorsque le soufre remplace le phosphore dans les mêmes conditions. LUDLAM [3] en 1935 montrait que le spectre est dû à une molécule hydrogénée et désignait PH comme étant le responsable. Mais en raison de la faible intensité de la source, les spectres de cette luminescence étaient très incomplets, manquaient de résolution et ne permettaient pas une étude détaillée et précise. LUDLAM était obligé de poser pendant cent heures environ pour obtenir un spectre dont la résolution était insuffisante pour préciser la structure fine des bandes. Ses conclusions étaient donc largement sujettes à caution et il ne pouvait pas préciser la structure du radical PH.

Ce radical est par ailleurs très mal connu. Observé en émission par PEARSE[4] et LEGAY [5] par décharge électrique dans un mélange hydrogène - vapeur de phosphore, les spectres obtenus sont très peu étendus et permettent seulement d'accéder à trois niveaux d'énergie de vibration dans deux états électroniques différents. Ces résultats ne permettent pas de préciser les constantes de vibration de la molécule, donc ne donnent aucune information sur l'état énergétique vibratoire dont la connaissance est cependant d'une grande importance pour le chimiste.

Nous avons reproduit l'émission verte par réaction directe entre les atomes d'hydrogène et la vapeur de phosphore. Dans ces conditions, la lumière émise est beaucoup plus intense et une analyse vibrationnelle et rotationnelle du spectre est possible.

Il est intéressant de noter que les avantages de la technique des réactions atomiques sont bien illustrés par cet exemple. Il est en effet, possible de reproduire un phénomène observé dans le système compliqué constitué par une flamme, au moyen d'une réaction simple initiée par les atomes d'hydrogène. Sans aucun doute, les atomes d'hydrogène sont responsables de l'émission dans la flamme. Ils sont toutefois présents en concentration insuffisante pour permettre l'étude commode de la réaction.

P R E M I E R E P A R T I E

LES SPECTRES ELECTRONIQUES MOLECULAIRES ET LEURS INTENSITES

Chapitre I - Niveaux d'énergie moléculaire

1 - Principe de séparation des variables

2 - Energie de rotation

a) molécules diatomiques

b) molécules polyatomiques

3 - Energie de vibration

a) molécules diatomiques

b) molécules polyatomiques

4 - Energie électronique

a) Détermination

b) Classement des états électroniques

5 - Aspect d'un spectre électronique moléculaire.

Chapitre II - Intensité des spectres électroniques moléculaires.

1 - Probabilité de transition : règles de sélection

2 - Population des niveaux

3 - Principe de Franck - Condon

4 - Perturbations.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

NIVEAUX D'ENERGIE MOLECULAIRE

Les spectres moléculaires représentent les variations d'énergie de la molécule. La fréquence ν de la lumière émise ou absorbée est reliée à la variation d'énergie $E_2 - E_1$ par la relation bien connue :

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Les spectroscopistes utilisent surtout le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ exprimé en cm^{-1} ($\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$). Ils appellent terme spectral la valeur de l'énergie mesurée en cm^{-1}.

$$hc\bar{\nu} = E_2 - E_1$$

$$\bar{\nu} = T_2 - T_1$$

La différence de deux termes spectraux donne donc directement la fréquence de la raie mesurée en cm^{-1}.

La compréhension du spectre nécessite la connaissance des niveaux d'énergie moléculaire. L'énergie moléculaire peut être définie à partir de trois termes : l'énergie électronique qui dépend de la position des électrons autour des noyaux, l'énergie de vibration et l'énergie de rotation des noyaux. Ces trois termes sont grossièrement indépendants de sorte que l'énergie totale peut être en première approximation considérée comme leur somme.

Dans le cas des molécules diatomiques et de certaines molécules polyatomiques il est possible de calculer théoriquement les énergies de vibration et de rotation. Par contre, l'énergie électronique est toujours déterminée expérimentalement, mais la théorie permet de prévoir dans certains cas le nombre et la disposition des niveaux.

I - PRINCIPE DE SEPARATION DES VARIABLES -

La molécule est un ensemble de particules élémentaires (électrons et noyaux) dont l'état peut être décrit par l'équation de Schrödinger.

Pour une particule, cette équation s'écrit :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta\psi + (E - V)\psi = 0 \qquad (1)$$

ψ étant la fonction d'onde de la particule, m sa masse, E son énergie totale et V son énergie potentielle.

Pour la molécule, la fonction d'onde moléculaire ψ dépend des coordonnées x_i, y_i, z_i de chacune des particules i.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \Delta_i\psi + (E - V_{nm} - V_{ne} - V_{ee})\psi = 0 \qquad (2)$$

m_i étant la masse de la particule i ; V_{nn} le potentiel d'interaction entre noyaux, V_{ne} le potentiel d'interaction entre noyaux et électrons, V_{ee} le potentiel d'interaction entre électrons.

La fonction ψ solution de cette équation décrirait à la fois le mouvement des noyaux et des électrons mais le problème ainsi posé est trop compliqué pour être résolu.

Le théorème de Born et Oppenheiner établit que la fonction ψ peut être considérée comme le produit de la fonction d'onde électronique ψ_e et de la fonction d'onde nucléaire ψ_n.

$$\psi = \psi_e \cdot \psi_n$$

En effet, si on utilise cette valeur, l'équation (2) se sépare en deux équations identiques, l'une étant relative aux électrons et l'autre relative aux noyaux.

Cette propriété permet donc de séparer les mouvements électronique et nucléaire, c'est-à-dire d'écrire une équation pour chaque type de mouvement. Il est donc possible de considérer une fonction d'onde électronique et une fonction d'onde nucléaire, que l'on peut déterminer séparément.

L'approximation ainsi tutilisée est valable à cause de la disproportion entre les masses des noyaux et des électrons. Pendant le temps Δt, l'électron a déjà parcouru un grand nombre de fois son orbite alors que la configuration nucléaire se déforme à peine, de sorte que l'orbite électronique prévue est pratiquement la même que l'orbite réelle.

Pour calculer la fonction d'onde nucléaire à partir de l'équation de Schrödinger, on sépare encore les deux mouvements de rotation et de vibration

$$\psi_n = \psi_r \psi_v$$

Chacune des fonctions ψ_r et ψ_v est solution d'une équation de Schrödinger qu'on peut écrire séparément. Pour que ces équations soient simples il faut choisir pour chacun des mouvements un modèle simple, donc nécessairement approché. La fonction potentielle V est alors calculée sur le modèle : La résolution de l'équation fournit les valeurs de la fonction d'onde et de l'énergie totale.

2 - ENERGIE DE ROTATION -

a) Molécules diatomiques

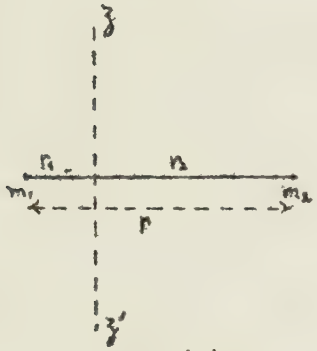


Fig. (1)

Les deux noyaux sont supposés réduits à des points matériels de masse m_1 et m_2, situés à des distances r_1 et r_2 du centre de gravité G et reliés par une barre rigide et sans masse. Un tel modèle est un rotateur rigide sphérique.

En mécanique classique le mouvement de ce rotateur se ramène à celui d'une masse μ située à une distance r de l'origine des axes, avec μ et r tels que :

$$r = r_1 + r_2 \qquad \mu = \frac{m_1 \; m_2}{m_1 + m_2}$$

μ est la masse réduite de la molécule.

La résolution de l'équation de Schrödinger appliquée au rotateur sphérique donne la valeur de l'énergie de rotation :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \; J\,(J+1) \qquad (4)$$

où I est le moment d'inertie de la molécule

J est le nombre quantique de rotation $J = 0, 1, 2, \ldots\ldots$

Le terme spectral F (J) s'obtient par la relation habituelle $F(J) = \frac{E_r}{hc}$

$$F(J) = \frac{h}{8\pi^2 c I} \; J\,(J+1)$$

ou encore $$F(J) = B\,J\,(J+1) \qquad (5)$$

avec $$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

La succession des valeurs de F (J) fournit le diagramme des niveaux d'énergie.

Deux niveaux consécutifs sont distants de :

$$\Delta F(J) = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) \qquad (6)$$

Nous voyons que les niveaux de rotation s'écartent de plus en plus.

La constante de rotation B dépend du moment d'inertie I.

Or, la vibration de la molécule fait varier le moment d'inertie. La constante B n'est donc pas en fait une constante mais doit dépendre de l'état de vibration, ce que l'on constate expérimentalement. La trop grande simplicité du modèle théorique ne permet pas de mettre cet aspect en évidence.

Une autre correction du terme spectral doit encore intervenir surtout si l'on veut bien représenter les niveaux d'énergie élevée. Dans ces niveaux la vitesse de rotation est très grande, ce qui provoque une distorsion de la molécule sous l'effet de la force centrifuge. Le terme spectral correct doit s'écrire :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

La constante D doit être déterminée expérimentalement.

b) Molécules polyatomiques :

1 - Molécules linéaires : Le modèle du rotateur simple utilisé pour les molécules diatomiques est encore valable.

Le terme spectral s'écrit encore en fonction d'un seul nombre quantique J. Il est identique à celui qui a été obtenu pour la molécule diatomique. La constante B dépend du seul moment d'inertie de la molécule.

2 - Molécules non linéaires : Suivant les valeurs relatives des moments d'inertie principaux, nous distinguons trois cas :

1er cas : Rotateur sphérique : Les trois moments d'inertie sont égaux (cas de CH_4 par exemple). Ce cas se ramène au problème de la molécule diatomique ; l'expression du terme spectral est la même et ne fait encore intervenir qu'un seul moment d'inertie.

2ème cas : Rotateur symétrique : Deux des trois moments d'inertie sont égaux entre eux ($I_x = I_y \neq I_z$). La molécule possède un axe de symétrie.

L'énergie de rotation dépend de deux nombres quantiques et le terme spectral s'écrit :

$$F(J, K) = B\,J(J+1) + (A - B)\,K^2 \qquad (7)$$

avec $B = \dfrac{h}{8\pi^2 c I_x}$ et $A = \dfrac{h}{8\pi^2 c I_z}$

Les deux nombres quantiques J et K décrivent respectivement la rotation autour de l'axe de symétrie et d'un axe perpendiculaire.

3ème cas : Rotateur asymétrique : Les trois moments d'inertie sont différents les uns des autres. Le problème est résolu de manière théorique dans quelques cas particuliers seulement.

3 - ENERGIE DE VIBRATION

a) Molécules diatomiques -

Le modèle le plus simple est l'oscillateur harmonique. Sous l'action d'une force de rappel proportionnelle à la distorsion de la distance internucléaire, chaque noyau est animé d'un mouvement sinusoïdal autour de sa position d'équilibre. Le problème de la molécule en vibration ainsi posé se ramène au problème d'un oscillateur harmonique de masse μ égale à la masse réduite de la molécule. La force de rappel F du mouvement de l'oscillateur harmonique est proportionnelle à la distorsion $r - r_e$ de la distance internucléaire (r est la distance réelle des noyaux, r_e est la distance pour la position d'équilibre).

$$F = k (r - r_e)$$

la fréquence d'oscillation est alors :

$$n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

et l'énergie potentielle de l'oscillateur est :

$$V = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \qquad (8)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[E - k \left(\frac{r - r_e}{2} \right)^2 \right] \psi = 0$$

L'intégration de cette équation donne :

$$E_V = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h n \left(v + \frac{1}{2} \right) \qquad (9)$$

Le terme spectral théorique serait donc :

$$G (v) = \frac{n}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

La fréquence de vibration dépend de la constante de force k, qui est elle même liée à l'état électronique de la molécule. On pose :

$$\omega_e = \frac{n}{c}$$

$$G (v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

La constante ω_e est appelée constante de force bien que seulement proportionnelle à la racine carrée de la véritable constante de force.

v est le nombre quantique de vibration et ne peut prendre que des valeurs entières positives.

Mais le modèle de l'oscillateur harmonique est beaucoup trop grossier. En particulier la courbe de potentiel ne peut pas être parabolique, car la dissociation de la molécule serait impossible.

En réalité, les vibrations des noyaux sont anharmoniques c'est-à-dire que la relation liant la force de rappel et la distance est une fonction faisant intervenir des puissances de $(r - r_e)$ supérieures à un.

La molécule en vibration doit donc être représentée par le modèle de l'oscillateur anharmonique. MORSE a montré que la courbe de potentiel d'un tel oscillateur est bien représentée par la formule :

$$V = D_e \left(A - e^{-\beta (r - r_o)}\right)^2$$

où D_e est l'énergie de dissociation spectroscopique et β un paramètre à choisir.

La résolution de l'équation de Schrödinger avec cette expression du potentiel conduit au terme spectral :

$$G(v) = \frac{D_e h}{2\pi^2 c \mu} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h\beta^2}{c\, 8\pi^2 \mu} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

que l'on met habituellement sous la forme

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (10)$$

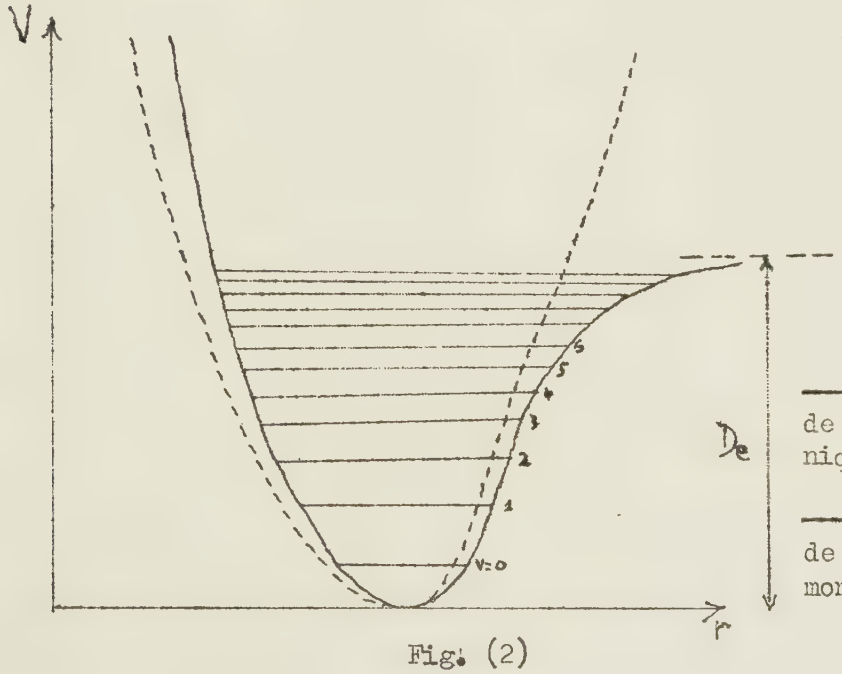


Fig. (2)

ω_e est encore appelée constante de force par analogie avec le modèle précédent. $\omega_e x_e$ est appelée constante d'anharmonicité. Cette deuxième constante est beaucoup plus petite que la constante de force.

Lorsque v augmente, les niveaux d'énergie de vibration se rapprochent comme le montre l'expression :

$$\Delta G(v) = G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) \qquad (11)$$

Remarquons que la différence seconde $\Delta_2 G(v)$ est constante et permet d'atteindre la constate d'anharmonicité $\omega_e x_e$:

$$\Delta_2{}^1(v) = \Delta G(v+1) - \Delta G(v) = -2\omega_e x_e \qquad (12)$$

b) Molécules polyatomiques -

On démontre que le mouvement de vibration apparemment désordonné d'une molécule polyatomique est la superposition d'un certain nombre de mouvements de vibration simple des atomes, appelés modes normaux de vibration. Ce nombre de modes normaux de vibration est égal au nombre de degrés de liberté de vibration de la molécule. Si la molécule comporte N atomes, le nombre total de degrés de liberté est 3 N. La translation du centre de gravité de la molécule occupe trois degrés de liberté. La rotation autour du centre de gravité occupe trois degrés de liberté si la molécule est quelconque et deux degrés si la molécule est linéaire (pas de rotation autour de l'axe internucléaire).

Donc si la molécule n'est pas linéaire, elle possède 3 N - 6 modes normaux de vibration. Si la molécule est linéaire, elle a 3 N - 5 modes normaux de vibration.

L'énergie de vibration E_v de la molécule dépend d'autant de nombres quantiques de vibration v_1, v_2 ..... qu'il y a de modes normaux de vibration. Dans le cas d'un oscillateur harmonique :

$$E(v_1, v_2, \ldots) = hn_1 \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + hn_2 \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + \ldots$$

Le terme spectral s'écrit alors :

$$G(v_1, v_2, \ldots) = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + \ldots \quad (13)$$

En tenant compte de l'anharmonicité on obtient :

$$\begin{aligned} G(v_1, v_2 \ldots) = {} & \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + \ldots \\ & + x_{11} \left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^2 + x_{22} \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)^2 + \ldots \quad (14) \\ & + x_{12}^2 \left(v_1 + \frac{1}{2}\right)\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + \ldots\ldots \end{aligned}$$

x_{ik} sont les constantes d'anharmonicité et sont en général négatives.

La relation (14) peut s'écrire de manière plus générale :

$$G(v_1, v_2) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2}\right)\left(v_k + \frac{1}{2}\right) \quad (15)$$

Deux modes normaux de vibration peuvent donner la même fréquence. Alors, un seul nombre quantique suffit pour désigner ces deux modes. La vibration est dite doublement dégénérée.

Le terme spectral s'écrit alors :

$$G(v_1, v_2) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\left(v_k + \frac{d_k}{2}\right) \quad (16)$$

d_i et d_k sont respectivement les degrés de dégénescence des niveaux v_i et v_k.

4 - ENERGIE ELECTRONIQUE -

a) Détermination

Les molécules H_2^+ et H_2 ont été utilisées pour le calcul des fonctions d'onde électronique à partir de l'équation de Schrödinger, mais dans le cas général, la détermination théorique de l'énergie électronique est impossible.

Pour une molécule connée, on peut prévoir l'existence d'un certain nombre d'états électroniques à partir de l'étude qualitative du cortège électronique. Ces états sont classés, comme nous allons le voir, à l'aide des moments cinétiques orbital et de spin des électrons.

Mais ces états électroniques ne seront bien définis que lorsqu'on connaît les courbes de potentiel correspondantes et leurs positions respectives par rapport au niveau fondamental. Jusqu'à présent, ces informations sont déduites des données expérimentales.

b) Classement des états électroniques -

Les états électroniques moléculaires sont classés de manière analogue aux états électronique atomiques : la classification s'appuie sur les divers nombres quantiques qui permettent de définir les moments cinétiques orbital et de spin des électrons. Mais en plus, elle utilise les propriétés de symétrie des fonctions d'onde électroniques par rapport aux champs de force créés par les noyaux.

1 - Moment cinétique orbital -

Le mouvement des électrons dans un atome prend place dans un champ de force de symétrie sphérique : ce mouvement est ainsi bien défini par le moment cinétique orbital $\vec{L}$ des électrons. Dans une molécule diatomique, le champ de force possède seulement une symétrie axiale par rapport à l'axe internucléaire. En conséquence, c'est la composante $\vec{M_L}$ suivant cet axe du moment cinétique orbital électronique, qui permet de définir le mouvement.

$\vec{M_L}$ est quantifié. On pose :

$$\vec{M_L} = \Lambda \frac{\vec{h}}{2\pi}$$

Λ est le nombre quantique qui fixe la valeur de la composante axiale du moment cinétique orbital.

Suivant que $\Lambda = 0,1,2,3, \ldots$ l'état électronique correspondant est désigné par $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \ldots$

2 - Moment cinétique de spin -

Les spins des électrons forment une résultante $\vec{S}$, le nombre quantique S correspondant étant entier ou demi-entier suivant que le nombre total des électrons est pair ou impair.

Dans l'état Σ ($\Lambda = 0$), le spin résultant $\vec{S}$ est le seul moment cinétique à considérer dans la molécule. Sa position dans l'espace est fixe et quelconque.

Mais si $\Lambda \neq 0$ (états Π, Δ, ...), il y a un champ magnétique provenant du mouvement orbital des électrons. Ce champ provoque une précession de $\vec{S}$ autour de la direction du champ avec une composante constante $\vec{M}_S$. La quantification spatiale impose à $\vec{S}$ des directions telles que $\vec{M}_S$ soit quantifié.

$$\vec{M}_S = \Sigma \frac{\vec{h}}{2\pi}$$

(Il ne faut pas confondre ce nombre quantique Σ avec la désignation Σ pour l'état électronique où $\Lambda = 0$).

Σ peut prendre les valeurs : S, S-1, S-2, ... 0 ..... - S

3 - Moment cinétique total -

Le moment cinétique total des électrons suivant l'axe internucléaire est désigné par $\vec{\Omega}$.

$$\vec{\Omega} = \vec{M}_L + \vec{M}_S = \Omega \frac{\vec{h}}{2\pi}$$

avec $$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

Si Λ est différent de zéro, il y a 2 S + 1 valeurs différentes de Ω pour une valeur de Λ. Ces différentes valeurs de Ω correspondent à des énergies différentes des états électroniques correspondants.

Prenons un exemple : Supposons que $\Lambda = 2$ et $S = 1$

Comme $\Lambda = 2$, l'état électronique est un état Δ.
Comme S = 1, la multiplicité de cet état est $(2S + 1) = 3$. Nous avons un état triplé noté $^3\Delta$.

Les orientations relatives des vecteurs $\vec{M_L}$ et $\vec{S}$ sont illustrées sur la figure ci-dessous et conduisent à des valeurs de $\vec{\Omega}$ égales respectivement à 3, 2 et 1 unités $\vec{h}/2\pi$.

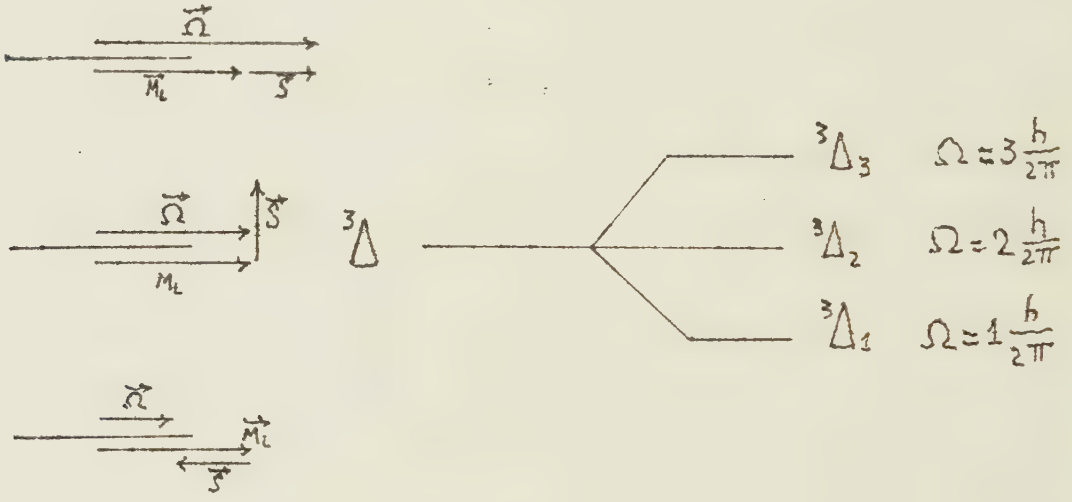


Fig. (3)

Les trois composantes de l'état $^3\Delta$ sont notés $^3\Delta_3$, $^3\Delta_2$, $^3\Delta_1$.

4 - Propriétés de symétrie des fonctions d'onde électronique -

- par rapport à un plan de symétrie :

Dans une molécule diatomique ou polyatomique linéaire, tout plan passant par l'axe intermucléaire est un plan de symétrie. La fonction d'onde électronique d'un état non dégénéré (état Σ) garde son signe ou change de signe par réflexion sur un tel plan. Dans le 1er cas, nous avons un état Σ^+, dans le second cas un état Σ^-. Pour les états dégénérés, cette distinction est superflue.

- par rapport à un centre de symétrie :

Si les deux noyaux d'une molécule diatomique ont la même charge (par exemple O^{16} O^{16}, mais aussi O^{16} O^{18}), le champ dans lequel se déplacent les électrons possède en plus d'un axe de symétrie, un centre de symétrie.

Les fonctions d'onde demeurent inchangées ou changent de signe par réflexion avec ce centre. Dans le premier cas, l'état auquel appartient la fonction d'onde est appelé un état pair ; dans le second cas, un état impair. La notation pour un état Σ pair est Σg (de l'alleman gerade) et pour un état Σ impair Σu (de l'allemand ungerade).

5 - ASPECT D'UN SPECTRE ELECTRONIQUE MOLECULAIRE -

Des considérations précédentes, nous pouvons déduire l'aspect d'un spectre moléculaire.

Toute variation ΔE de l'énergie moléculaire peut être considérée comme la somme de trois termes :

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

ΔE_e est de l'ordre de quelques électrons - volts ; ΔE_v quelques dixièmes d'électron - volt et ΔE_r quelques centièmes délectron - volt.

La molécule peut donc changer de niveaux de rotation tout en conservant la même énergie de vibration et la même énergie électronique. Le spectre correspondant est composé de raies se groupant en une bande. Ce spectre, appelé spectre de rotation pure, se trouve dans l'infra-rouge lointain ou dans la région des hyperfréquences.

La molécule peut également changer de niveaux de vibration tout en conservant le même état électronique. Le spectre de bandes correspondant, appelé spectre de vibration - rotation, est situé dans l'infra-rouge. Il n'y a pas de spectre de vibration pure, car à la variation de l'état vibratoire, se joignent toujours des variations de l'état de rotation.

Lorsque la molécule passe d'un état électronique à un autre, nous avons un spectre électronique, formé d'un système de bandes, situées dans le visible ou l'ultra-violet, chaque bande correspond à la transition entre un niveau de vibration de l'état électronique supérieur avec un niveau de vibration de l'état électronique inférieur ; la bande se compose de raies dues aux transitions entre niveaux de rotation associés à chaque niveau de vibration.

CHAPITRE II

INTENSITE DES SPECTRES ELECTRONIQUES MOLECULAIRES

L'étude des niveaux d'énergie de la molécule permet de déterminer des constantes moléculaires. L'étude de l'intensité est également d'une grande importance, car elle peut donner des renseignements sur le processus de création et d'excitation de la molécule.

L'intensité des spectres électroniques moléculaires dépend essentiellement de deux facteurs : la probabilité de transition et la population des niveaux. De plus, elle obéit au principe de Franck - Condon.

- PROBABILITE DE TRANSITION -

La probabilité de transition entre 2 niveaux n et m dépend du moment dipolaire M de la molécule et des fonctions d'onde ψ_n et ψ_m attachées aux niveaux en question. On démontre (6) que la probabilité de transition est proportionnelle au carré d'un facteur R^{nm} dont les dimensions sont celles d'un moment dipolaire et dont les composantes sont :

$$R_x^{nm} = \int \psi_n^* \, M_x \psi_m \, d\tau$$

$$R_y^{nm} = \int \psi_n^* \, M_y \psi_m \, d\tau$$

$$R_z^{nm} = \int \psi_n^* \, M_z \psi_m \, d\tau$$

M_x, M_y, et M_z sont les composantes de M, $d\tau$ est l'élément de volume et les intégrales sont étendues à tout l'espace.

R^{nm} est appelé moment dipolaire mixte. Les transitions sont interdites dans le cas où R^{nm} est nul.

Le calcul de R^{nm} est souvent très complexe et n'est pas toujours possible. Il est donc extrêmement utile de disposer des règles générales qui permettent de trouver les cas où R^{nm} est nul. Ces règles constituent les <u>règles de sélection</u>. Nous en citons ici les principales :

- <u>règles de sélection concernant les états électroniques</u> :

Pour qu'il y ait transition, il faut que :

$$\boxed{\Delta\Lambda = 0 \ , \ \pm 1}$$

Les transitions $\Sigma - \Sigma$, $\Sigma - \Pi$ par exemple sont possibles, mais la transition $\Sigma - \Delta$ par exemple ne l'est pas.

D'autre part, les états de multiplicité différente ne peuvent se combiner entre eux. Il faut que :

$$\boxed{\Delta S = 0}$$

Enfin, les transitions $\Sigma^+ \longrightarrow \Sigma^-$ sont interdites.

- <u>règles de sélection concernant les niveaux de rotation</u> :

Ces règles sont très importantes car elles permettent de déterminer la nature de l'état électronique à partir de la structure fine de rotation des bandes.

Le nombre quantique de rotation J mesure en unités $h/2\pi$ le vecteur $\vec{J}$, moment cinétique de rotation de la molécule. Jusqu'à présent, nous n'avons tenu compte que de la contribution des noyaux au mouvement de rotation. En fait, le mouvement électronique contribue également au mouvement de rotation aussi bien par le mouvement orbital que par le mouvement de spin.

Ainsi, dans le cas général, le moment cinétique total $\vec{J}$ n'est pas égal au moment cinétique de rotation $\vec{N}$ des noyaux, mais $\vec{J}$ est la somme vectorielle de $\vec{\Omega}$ et de $\vec{N}$. Cette somme vectorielle peut être schématisée en considérant des cas limites de couplage entre les différents mouvements.

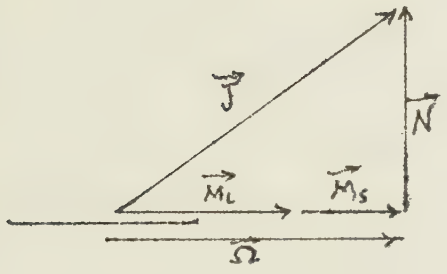


Fig. 4 - Cas du couplage (a) de Hund

Dans le cas où les mouvements orbitaux et de spin sont couplés (fig. 4) J est défini et ne peut prendre qu'une seule valeur.

Dans le cas où le moment cinétique de spin $\vec{J}$ des électrons n'est pas couplé avec l'axe internucléaire, le vecteur $\vec{K}$, résultante de $\vec{M_L}$ et $\vec{N}$ (fig. 5) permet de définir le mouvement de rotation, spin mis à part.

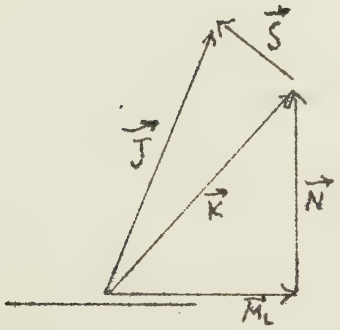


Fig. 5 - Cas du couplage (b) de Hund

Ce vecteur moment cinétique K est quantifié et dépend donc d'un nombre quantique K qui peut prendre les valeurs :

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2 \ldots\ldots$$

Il existe un couplage très faible entre $\vec{K}$ et $\vec{S}$ qui permet l'orientation de $\vec{S}$ sous l'action du champ créé par $\vec{K}$. Les règles de quantification spatiale imposent à $\vec{S}$ $(2S + 1)$ orientations différentes. Le vecteur moment cinétique total $\vec{J}$ aura donc $(2S + 1)$ valeurs différentes, ce qui fournira $(2S + 1)$ niveaux d'énergie très voisins. Chaque niveau de rotation sera donc un multiplet dont le nombre de composantes dépend de la valeur du spin.

Ces deux modes de couplage sont les plus fréquents. Il en existe d'autres ainsi que des cas intermédiaires.

La règle de sélection concernant J s'écrit :

$$\boxed{\Delta J = 0, \pm 1}$$

avec les restrictions suivantes :

$$J = 0 \quad \longleftarrow\!\!\!

2 - POPULATION DES NIVEAUX INITIAUX -

Une transition est d'autant plus intense que son niveau initial est plus peuplé. Cette population dépend du mode d'excitation fournissant l'énergie à la molécule.

a) Excitation thermique -

Si la molécule est en équilibre thermique , la distribution d'énergie dans les niveaux vibrationnels obéit à la loi de Maxwell - Boltzmann.

Le nombre dN_E de molécules possédant une énergie vibrationnelle E_v est proportionnelle au facteur de Boltzmann.

$$dN_E \simeq e^{-E_v/kT} \qquad (17)$$

Ce sont donc les niveaux de vibration les plus bas qui seront les plus peuplés et par suite donneront les transitions les plus intenses.

La distribution d'énergie dans les niveaux de rotation n'est pas simplement donnée par la loi de Maxwell - Boltzmann. Un niveau rotationnel ayant un moment cinétique total $J \frac{\vec{h}}{2\pi}$ est constitué en fait par $2J + 1$ niveaux qui sont dégénérés en l'absence de champ extérieur. La population du niveau dépend donc également de ce nombre appelé poids statistique. Pour un niveau J, le poids statistique est égal à $(2J + 1)$ fois le poids statistique du niveau tel que $J = 0$. Donc le nombre dN_J de molécules possédant une énergie de rotation $E_r(J)$ est donné par

$$dN_J \simeq (2J + 1) \quad e^{-E_r/kT} \qquad (18)$$

avec $\quad E_r = hc\, B\, J\,(J + 1)$

La population est maximum pour un niveau tel que :

$$\frac{dN_J}{dJ} = 0$$

d'où

$$J_{max} = \sqrt{\frac{KT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} \qquad (19)$$

La raie de rotation d'intensité maximum partira donc de ce niveau initial. L'analyse du spectre permettra de déterminer la température de la source.

Remarquons que si la température augmente, le maximum de population se déplace vers les grandes valeurs de J.

b) Chimiluminescence -

La chimiluminescence est l'émission à partir d'un état excité où la molécule est portée grâce à l'énergie fournie par une réaction chimique. Il n'y a donc aucune possibilité pour peupler les niveaux dont l'énergie est supérieure à l'énergie dégagée par la réaction. On observe donc une certaine sélectivité dans le peuplement.

La population des niveaux de vibration n'est pas, en général, conforme à la loi de Boltzmann. Elle dépend fortement de la nature des échanges d'énergie au moment de la formation de la molécule. La population des niveaux de rotation est en général identique à celle obtenue par excitation thermique. Cette population correspond cependant à une température ayant peu de relation avec la température réelle du système. Cette température fictive est liée à la nature des échanges d'énergie au moment de l'excitation de la molécule mais les processus exacts de transfert d'énergie sont encore mal connus.

3 - PRINCIPE DE FRANCK - CONDON

Ce principe s'applique aux transitions entre deux niveaux de vibration correspondant à des états électroniques différents. Il règle donc l'intensité des diverses bandes d'un spectre électronique.

Le principe de Franck - Condon s'énonce comme suit :

"Les transitions qui ne font pas varier la distance internucléaire sont les plus probables".

En effet, le saut électronique se produit pendant un temps très court par rapport à la période de vibration de la molécule de sorte que les noyaux ont pratiquement gardé les mêmes positions et les mêmes vitesses. Les transitions les plus probables feront correspondre les niveaux de vibration pour lesquels la distance internucléaire maximum ou minimum est voisine.

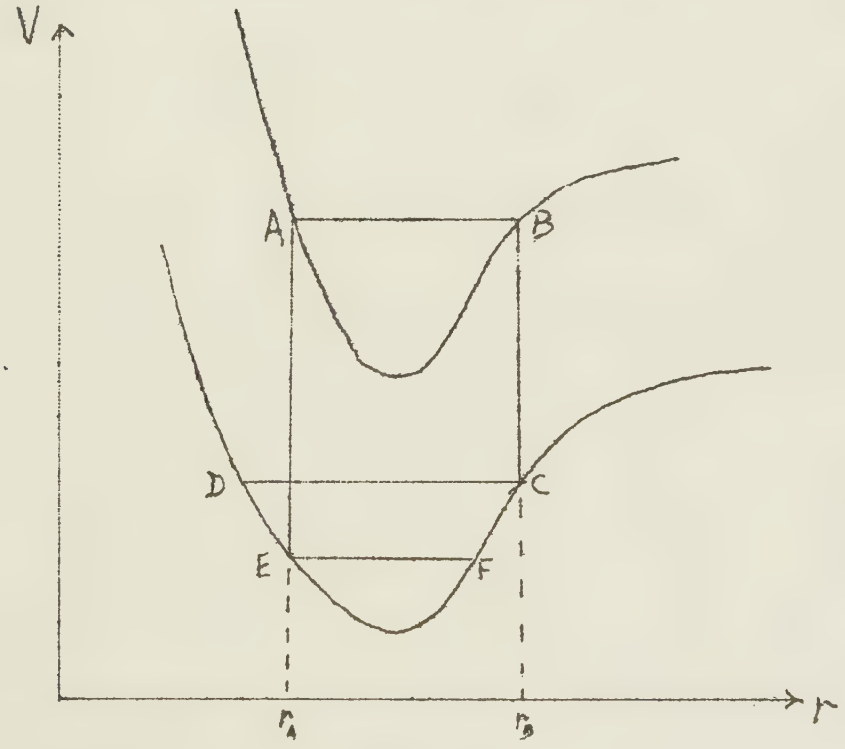


Fig. 6

La fig. 6 illustre l'application de ce principe.

Pendant la vibration sur le niveau AB dans l'état électronique supérieur, la molécule se trouve préférentiellement aux points A et B minimum et maximum d'élongation. Les sauts électroniques se feront donc préférentiellement aux niveaux CD et EF de l'état inférieur, conservant la même distance internucléaire.

4 - PERTURBATIONS DANS LA DISTRIBUTION D'INTENSITE -

Parmi les facteurs cités agissant sur la distribution d'intensité, seul le principe de Franck - Condon est toujours valable. Certaines règles de sélection sont souvent violées parce qu'elles ne sont qu'approchées :

Par exemple, la règle $\Delta S = 0$ n'est rigoureuse que pour certains modes de couplage entre S et Λ. De même, le peuplement d'un niveau peut être perturbé par un niveau de même énergie appartenant à un autre état électronique : l'intensité de certaines raies se trouve alors affectée (perturbations rotationnelles). Certaines bandes peuvent disparaître subitement si la courbe de potentiel d'un état électronique est coupée par la courbe de potentiel d'un état instable : c'est le phénomène de prédissociation. Dans la fig. 7, au-dessus du niveau vibrationnel v = n, la molécule passe de l'état A à l'état C instable et se dissocie. Les transitions entre les niveaux de vibration $v > n$ de l'état A avec les niveaux de B n'existent pas. Il y a prédissociation à partir de v = n.

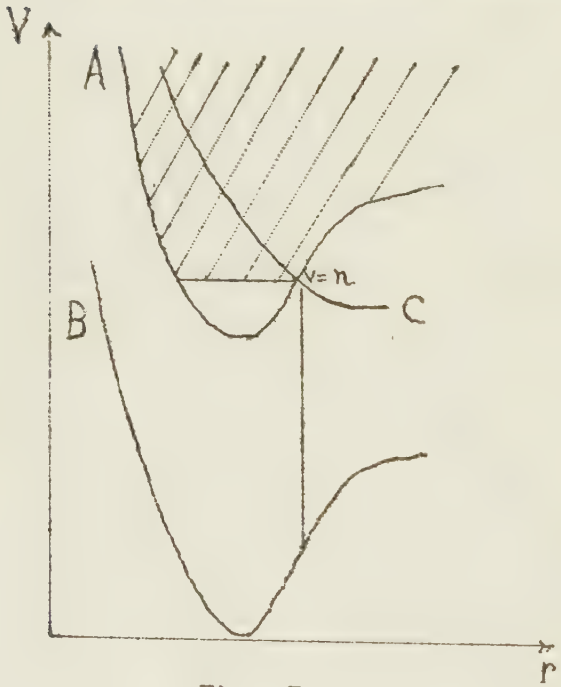


Fig. 7

DEUXIEME PARTIE

Chapitre III - Méthode et appareillage expérimental

1 - Réactifs, canalisation à vide.

2 - Cavité résonante utilisée pour la dissociation de l'hydrogène moléculaire.

3 - Conditions expérimentales.

Chapitre IV -- Mesure des fréquences et étude des niveaux de la molécule émettrice.

1 - Analyse rotationnelle

a) Méthode

b) Résultats numériques et graphiques

c) Discussion

2 - Analyse vibrationnelle

a) Méthode

b) Résultats

c) Discussion

3 - Remarques sur les intensités.

Chapitre V - Discussion générale

1 - Hypothèse résultant de l'étude spectroscopique.

2 - Etude du processus réactionnel.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III

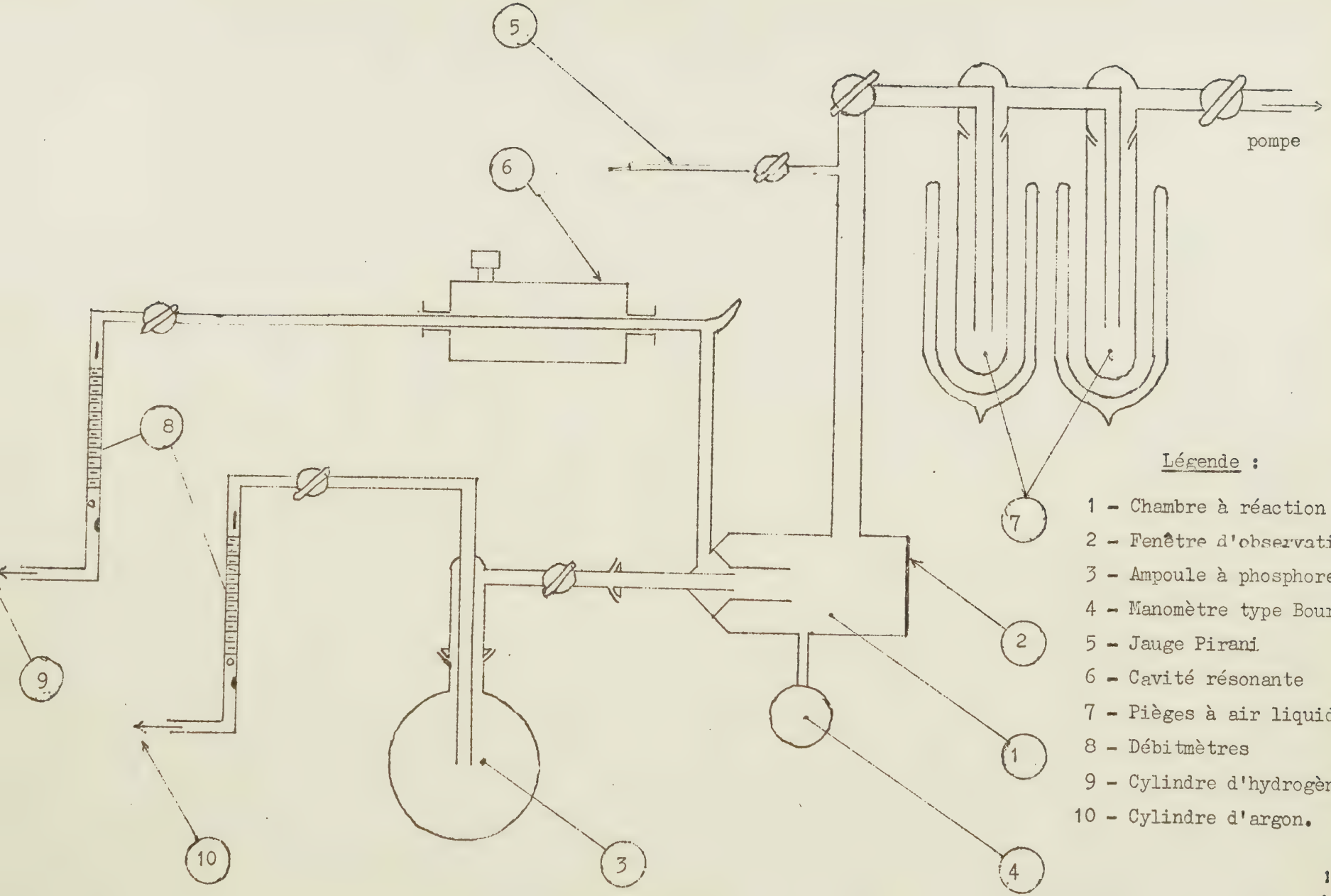
METHODE ET APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

1 - REACTIFS UTILISES ET CANALISATION -

L'ensemble de l'appareillage expérimental est conçu pour permettre l'observation de la lumière émise par la zone de réaction entre l'hydrogène atomique et la vapeur de phosphore (fig. 8). Du phosphore blanc purifié par évaporation sous vide est utilisé. On entraîne la vapeur de phosphore dans la zone de réaction par un courant d'argon provenant d'un cylindre commercial. La tension de vapeur du phosphore est faible à la température ordinaire ($4 . 10^{-2}$ mm de mercure), mais suffisante pour l'étude de la réaction. Une augmentation de la température du phosphore n'est pas souhaitable car elle provoque le dépôt d'un mélange de phosphore blanc et de phosphore rouge sur les parois des tubes et les fenêtres d'observation.

L'hydrogène utilisé est également de qualité commerciale. Le courant d'hydrogène passe dans un tube de quartz dans lequel il est partiellement dissocié en atomes par une décharge sans électrodes. L'appareillage permettant d'entretenir la décharge sera décrit dans le paragraphe suivant.

Les atomes d'hydrogène provenant de la décharge et la vapeur de phosphore sont amenés à réagir dans un brûleur à basse pression, en pyrex, de type classique. Son volume est d'environ 100 cm^3. Les deux entrées de gaz sont coaxiales et l'observation se fait suivant le même axe, à travers une fenêtre de quartz. Des pièges à lumière empêchent la lumière diffusée par la décharge de gêner l'observation.



Légende :

1 - Chambre à réaction
2 - Fenêtre d'observation
3 - Ampoule à phosphore
4 - Manomètre type Bourdon
5 - Jauge Pirani
6 - Cavité résonante
7 - Pièges à air liquide
8 - Débitmètres
9 - Cylindre d'hydrogène
10 - Cylindre d'argon.

Figure 8

Après réaction, les gaz passent à travers deux pièges à air liquide qui retiennent le phosphore et sont pompés par une pompe mécanique dont le débit est 60 m^3/heure.

Avant chaque expérience, la canalisation toute entière est évacuée jusqu'à une pression de l'ordre de $5 . 10^{-3}$ mm de mercure (mesurée avec une jauge Pirani).

La pression dans la chambre à réaction est donnée par un manomètre du type Bourdon. Les débits des gaz (hydrogène et argon) sont mesurés à l'entrée de la canalisation par des débitmètres à flotteurs du type rotamètres.

2 - CAVITE RESONANTE UTILISEE POUR LA DISSOCIATION DE L'HYDROGENE MOLECULAIRE -

La dissociation des molécules d'hydrogène est assurée par une décharge hyperfréquence sans électrodes maintenue dans un tube par une cavité résonante. Ces ondes hyperfréquences de 2 450 Mc/s sont fournies par un générateur fonctionnant avec un magnétron dont la puissance de sortie (maximum 200 watts) est réglabl de façon continue. C'est un appareil médical de diathermie construit par la firme DEUTSCHE ELEKTRONIK (Berlin-Wilmersdorf). Les hyperfréquences sont conduites à la cavité résonante par un cable coaxial.

La cavité utilisée [7] est de construction simple (figure 9). Elle laisse passer suivant son axe longitudinal un tube de quartz dans lequel circule le gaz à exciter ou à dissocier. Ce tube de quartz est relié au reste de la canalisation par deux raccords quartz - pyrex. La cavité a la forme générale d'un cable coaxial dont les rayons des deux conducteurs auraient été considérablement augmentés. Le conducteur intérieur creux permet le passage du tube. Le rapport des rayons de la cavité est choisi de manière à garder l'impédance caractéristique du cable coaxial qui le relie au générateur.

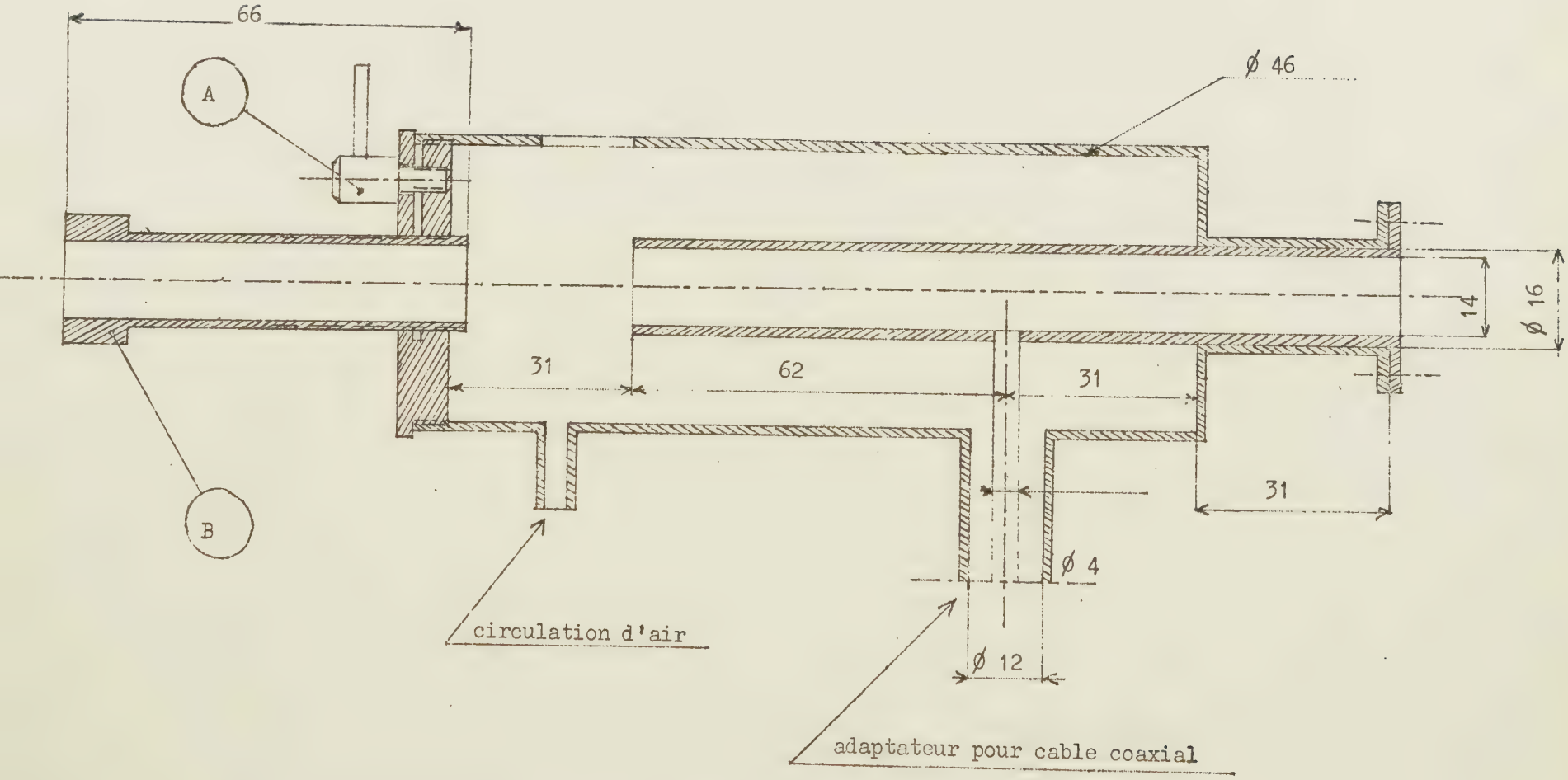

66
A
B
Ø 46
14
Ø 16
31
62
31
31
Ø 4
Ø 12
circulation d'air
adaptateur pour cable coaxial

Figure 9

L'entrée des hyperfréquences dans la cavité se fait par un tube coaxial latéral muni d'un adaptateur pour le cable, dont l'impédance caractéristique est également identique. Ces deux tubes coaxiaux doivent être rigoureusement centrés.

Il apparaît que dans les formes de cavités déjà étudiées le meilleur rendement soit obtenu avec un couplage électrique en un point situé à $\lambda/4$ du fond de la cavité. C'est ce qui a été réalisé ici. La longueur totale de la cavité est λ. Le tube intérieur est coupé à une distance $\lambda/4$ de l'autre extrémité de la cavité afin de ménager l'espace dans lequel se produit la décharge. De chaque côté de la cavité des prolongements de longueur $\lambda/4$ limitent la fuite à l'extérieur d'une partie de la puissance haute fréquence. Le prolongement B est vissé sur la flasque formant le fond de la cavité pour permettre son accord. Cet accord doit être ajusté pendant l'expérience car il dépend légèrement de la forme du tube de quartz ainsi que de la nature et de la pression du gaz qui circule. La flasque est fendue latéralement et la vis A permet par serrage un excellent contact avec le tube mobile B. Un bon contact entre les différentes parties est indispensable pour éviter les échauffements locaux qui réduiraient le rendement de l'ensemble.

Les pertes diélectriques dans le quartz et la chaleur dégagée dans la décharge rendent nécessaire un refroidissement par air. Signalons qu'à la puissance maximum de 200 watts, un tube de pyrex contenant de l'azote est fondu presque instantanément si on néglige de refroidir correctement.

L'ensemble est construit en laiton rigide sans être trop épais. Les brasures doivent être très fines et ne pas surcharger les angles des pièces. La surface peut être argentée de manière à augmenter la conductivité superficielle, mais l'amélioration apportée semble négligeable.

La cavité a été testée en observant la brillance de la post-luminescence jaune de Lord Rayleigh due à l' azote atomique. Les post-luminescences obtenues se comparent favorablement avec celle des tubes de Wood classiques, d'un encombrement et d'unepuissance électrique beaucoup plus grands.

La cavité permet en outre de maintenir la décharge dans un large domaine de pression, allant pour l'azote de 0,1 à 40 mm.

Enfin, un grand avantage de la décharge sans électrodes est d'être "propre" car l'utilisation des électrodes introduit des substances étrangères à la réaction, ce qui risque de provoquer des ambiguités sur l'interprétation du processus réactionnel.

3 - CONDITIONS EXPERIMENTALES -

Une chimiluminescence d'un vert brillant est observée à partir de la région où l'hydrogène atomique arrive en contact avec le mélange argon - vapeur de phosphore. Cette chimiluminescence se présente sous la forme d'une flamme verte de forme conique. Le cône est d'autant plus court que le débit d'argon est plus grand. Le cône est la partie la plus brillante, mais la zone de réaction s'étend dans tout le brûleur et même jusqu'au piège à air liquide qui suit immédiatement la chambre à réaction. Les meilleures conditions expérimentales nous semblent atteintes lorsque la pression totale est de 40 mm de mercure dans le brûleur avec un débit d'hydrogène de 170 cm^3/s et un débit d'argon de 70 cm^3/s. La puissance du magnétron est r glée à 100 watts car une puissance plus élevée a peu d'influence sur l'intensité de la luminescence.

La réaction n'est pas observée lorsque l'hydrogène n'est pas dissocié.

Lorsque le mélange argon - phosphore est soumis à une décharge hyperfréquence identique à celle décrite précédemment, aucun phénomène visible n'est observé dans la zone de contact des produits de la décharge avec l'hydrogène moléculaire. Par contre, avec l'hydrogène atomique, la luminescence verte est observée, mais le cône est beaucoup moins net et l'intensité générale semble plus faible.

Au contact avec la paroi froide du piège, il y a condensation de phosphore rouge. Ce phosphore rouge est capable de réagir avec l'hydrogène atomique en donnant également la luminescence verte. A la fin de chaque expérience, on observe un peu de liquide incolore dans le piège et un dépôt de gouttelettes visqueuses sur les parois de la chambre à réaction.

Dans le but de diminuer les réactions de recombinaison des atomes d'hydrogène, nous avons mouillé les parois intérieures du brûleur avec l'acide orthophosphorique. Cette opération a supprimé prsque totalement le dépôt du phosphore rouge. L'acide phosphorique, connu comme un poison des réactions de recombinaison des atomes a probablement empêché la polymérisation du phosphore qui aurait donné du phosphore rouge.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe HUET B II à deux prismes de verre. Son ouverture est F/4,7 ; sa dispersion 25 Å par mm à 4 700 Å et 66 Å par mm à 6 500 Å . Les plaques utilisées sont les plaques pour spectroscopie Kodak 103 F. Toute la région spectrale entre 2 000 et 9 000 Å a été explorée à l'aide d'instruments appropriés. Le spectre décrit ici est le seul qui apparaisse dans ce domaine.

CHAPITRE IV

MESURE DES FREQUENCES ET ETUDE DES NIVEAUX D'ENERGIE DE LA MOLECULE EMETTRICE

Vingt-trois bandes ont été observées ; elles s'étendent de 4 666 Å à 6 775 Å . Chaque bande est composée de deux séries de raies séparées par un espace libre (fig. 10).

Les longueurs d'onde des raies ont été obtenues par interpolation à partir des raies du fer, selon la méthode de Hartman. Dans des petits domaines de longueur d'onde, la dispersion d'un spectrographe à prismes peut être représentée par l'expression :

$$\lambda = \lambda_o + \frac{C}{d_o - d} \qquad (20)$$

où λ est la longueur d'onde de la raie à étudier, d la distance de cette raie à une raie de référence, λ_o, C et d_o des constantes déterminées à partir de 3 raies de référence de l'arc au fer. On calcule une formule pour chaque domaine de 500 A environ. Dans le rouge où les raies de l'arc au fer ne sont pas très nettes, nous avons utilisé les raies du néon comme raies de référence.

Nous estimons la précision à $\pm$ 0,5 Å pour les raies des bandes les plus intenses. Les fréquences sont données dans le vide grâce aux tables de conversion longueurs d'onde - fréquences de Kayser [8] .

1 - ANALYSE ROTATIONNELLE -

a) Méthode -

Chaque bande est composée de deux séries de raies séparées par un espace libre (fig. 10). Les raies de rotation de chaque bande apparaissent simples. Cependant, leur largeur qui n'est pas identique pour toutes, suggère l'existence d'une structure fine non résolue. Le faible dédoubelement de cette structure fine (inférieur à 10 cm^{-1}) permet de penser qu'elle est uniquement due au spin, c'est-à-dire que les deux états électroniques responsables sont des états Σ. Cette allure générale suggère donc immédiatement la strudture classique des bandes dues aux transitions $\Sigma - \Sigma$ des molécules diatomiques. Les transitions $\Pi - \Sigma$, $\Pi - \Pi$ etc. donneraient des dédoublements de niveaux de vibration importants et il en résulterait une structure fine plus complexe des bandes, certainement visible avec notre résolution.

Nous allons considérer d'abord l'hypothèse la plus simple, c'est-à-dire celle d'une transition $^1\Sigma - {}^1\Sigma$ d'une molécule diatomique.

La règle de sélection pour le nombre quantique de rotation s'écrit :

$$\Delta J = \pm 1$$

$\Delta J = 0$ est interdite pour une telle transition.

Les raies se groupent donc en deux branches :

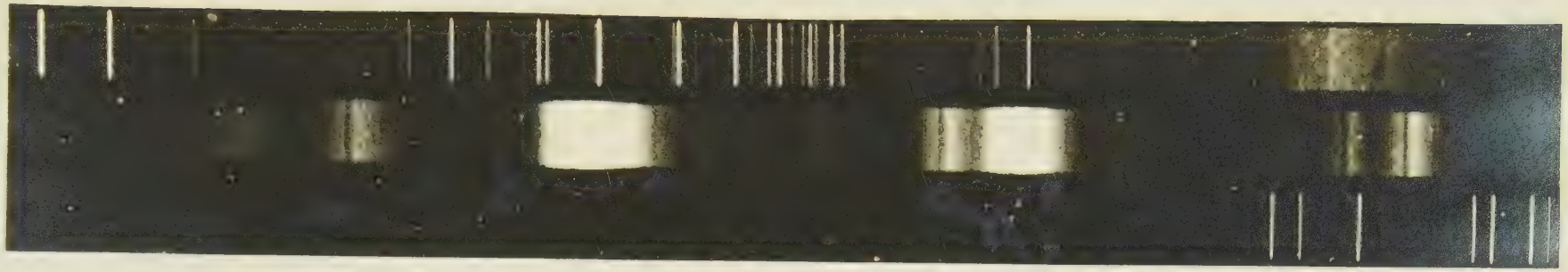
La branche P pour $J' - J'' = -1$

La branche R pour $J' - J'' = +1$

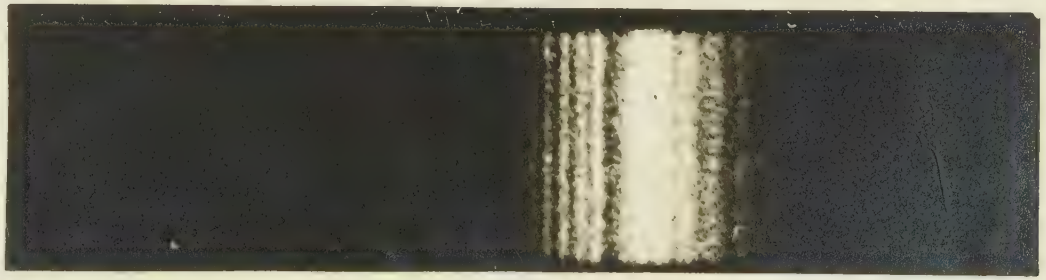
Les termes en ' se rapportent à l'état initial

Les termes en " se rapportent à l'état final.

Fig. 10



5000 5300 5600 5900 A



5597,7 A

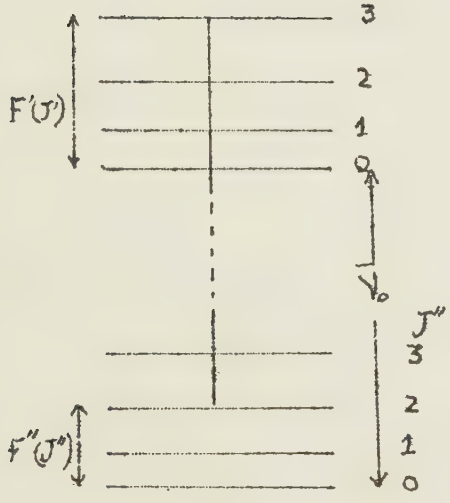
L'espace manquant entre les deux branches est dû à l'absence de la raie $J' = 0 \longrightarrow J' = 0$, interdite par les règles de sélection.

Chaque raie sera désignée désormais par le nom de sa branche affectée du nombre quantique du niveau de rotation final (remarquons qu'il n'y a pas de raie P_0).

Le nombre d'onde d'une raie est égal à

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + F'(J') - F''(J'')$$

$$= \bar{\nu}_0 + B_{v'} J'(J'+1) - B_{v''} J''(J'+1) \qquad (21)$$



E_v étant la constante de rotation de l'état vibrationnel v.

$\bar{\nu}_0$ est le nombre d'ondes de la raie manquante $J' = 0 \longrightarrow J'' = 0$

En posant $J'' = J$ et $J' = J - 1$ on obtient les nombres d'onde des raies P.

Les nombres d'onde des raies R s'obtiennent en posant :

$$J'' = J \text{ et } J' = J + 1$$

$$P(J) = \bar{\nu}_0 + (B_{v'} - B_{v''}) J^2 - (B_{v'} + B_{v''}) J \qquad (22)$$

$$R(J) = \bar{\nu}_0 + (B_{v'} - B_{v''}) J^2 + (3 B_{v'} - B_{v''}) J + 2 B_{v'} \qquad (23)$$

Remarquons d'ailleurs que P (J) et R (J) peuvent être représentées par une seule formule :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + (B_{v'} + B_{v''})\, m + (B_{v'} - B_{v''})\, m^2 \qquad (24)$$

avec $m = -J$ pour P

et $m = +J$ pour R

La relation (24) peut encore s'écrire :

$$\bar{\nu} = c + dm + em^2 \qquad (25)$$

On aurait alors :

$$\text{avec } c = \bar{\nu}_o$$
$$d = B_{v'} + B_{v''} \qquad (26)$$
$$e = B_{v'} - B_{v''}$$

Nous aurons donc des valeurs de $B_{v'}$ et $B_{v''}$ si nous pouvons mettre les nombres d'ondes des raies de chaque bande sous la forme 25.

D'autre part, nous pouvons également atteindre les valeurs de $B_{v'}$ et $B_{v''}$ en formant les différences R (J) - P (J) et R (J-1) - P (J+1). En effet :

$$R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta_2 F'(J) \qquad (27)$$

$$R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = \Delta_2 F''(J) \qquad (28)$$

Or
$$\Delta_2 F = B_v (J+1)(J+2) - B_v J (J-1)$$
$$= 4 B_v \left(J + \frac{1}{2}\right) \qquad (29)$$

d'où
$$R(J) - P(J) = 4 B_{v'} \left(J + \frac{1}{2}\right) \qquad (30)$$

$$R(J-1) - P(J+1) = 4 B_{v''} \left(J + \frac{1}{2}\right) \qquad (31)$$

La pente des droites $\Delta_2 F(J) = f\left(J + \frac{1}{2}\right)$ permet de mesurer $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$.

Le moment d'inertie dans chaque état de vibration et la distance internucléaire s'en déduisent immédiatement.

b) Résultats numériques et graphiques :

Nous avons fait l'analyse rotationnelle sur les raies des cinq bandes les plus intenses. Les fréquences mesurées en cm^{-1} de ces raies sont données dans le tableau I.

Pour vérifier que chaque bande est bien composée de deux branches P et R, nous avons ajusté la formule générale $\bar{\nu} = c + dm + em^2$ aux valeurs mesurées des raies de ces cinq bandes. Cet ajustement a été fait par la méthode des moindres carrés.

Le tableau I donne les nombres d'onde calculés en utilisant les coefficients suivants :

Bande 5 096,8 Å	c = 19 597,32	d = 15,903	e = - 0,2134
Bande 5 248,7 Å	c = 19 032,21	d = 15,8842	e = - 0,5655
Bande 5 535,0 Å	c = 18 046,6	d = 15,0762	e = - 0,5476
Bande 5 597,3 Å	c = 17 844,53	d = 15,9087	e = - 0,5774
Bande 5 991,0 Å	c = 16 670,1	d = 15,8043	e = - 0,5703

L'accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est très bon puisque l'erreur quadratique moyenne ne dépasse pas 1,3 cm^{-1}.

A partir des valeurs de d et e, nous avons calculé les valeurs des constantes de rotation $B_{v'}$ et $B_{v''}$ (équation 26).

T A B L E A U I

Bande 5 096,8 A

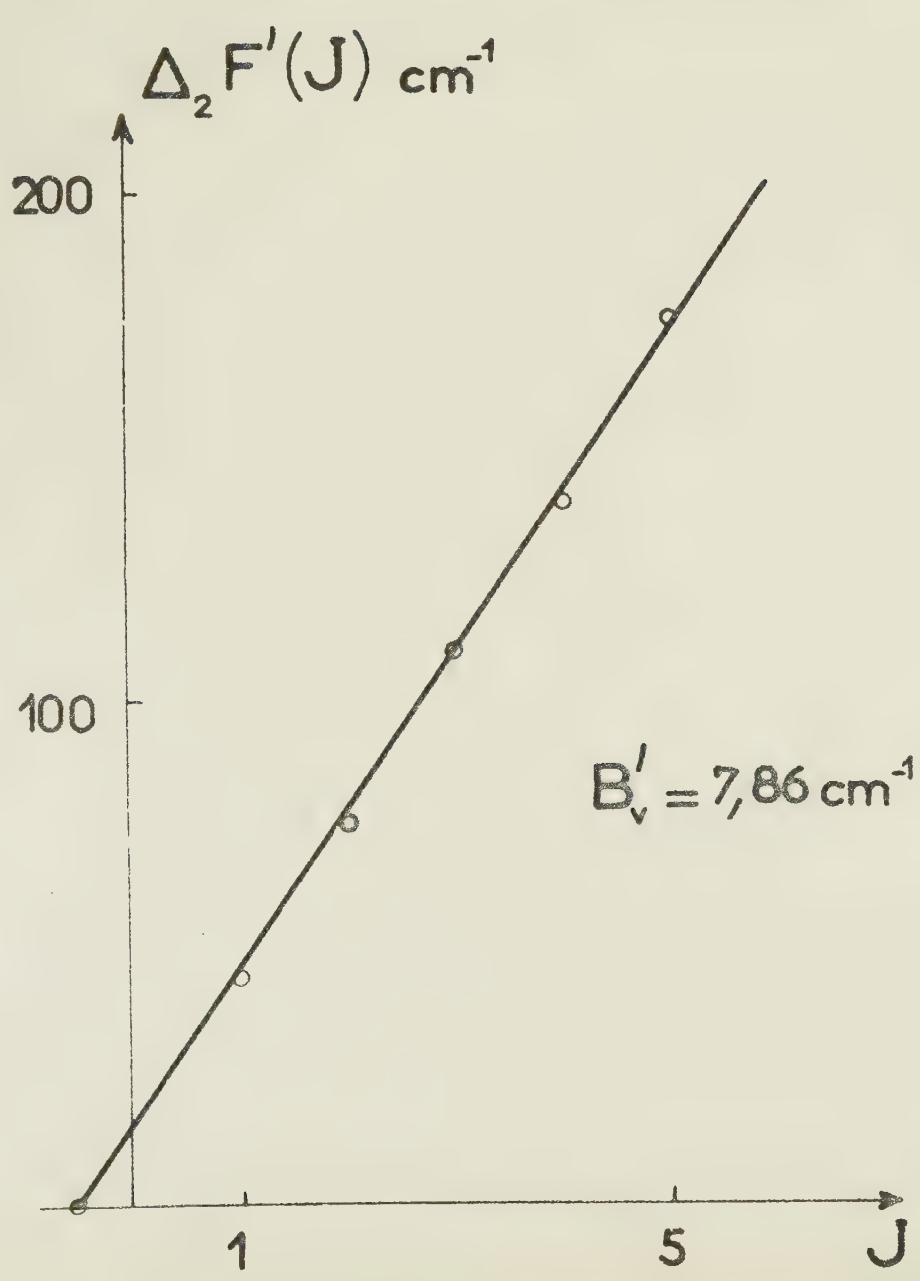
m	J	$\bar{\nu}$ observé cm^{-1}	$\bar{\nu}$ calculé cm^{-1}	$\bar{\nu}$ obs. - $\bar{\nu}$ calc. cm^{-1}
- 5	5	19 511,8	19 512,5	- 0,7
- 4	4	19 530,3	19 530,3	0
- 3	3	19 546,5	19 547,7	- 1,2
- 2	2	19 566,3	19 564,7	+ 1,6
- 1	1	19 581,6	19 581,2	+ 0,4
1	0	19 614,9	19 613,0	+ 1,9
2	1	19 627,4	19 628,3	- 0,9
3	2	19 642,1	19 643,1	- 1,0
4	3	19 657,0	19 657,5	- 0,5
5	4	19 669,9	19 671,5	- 1,6
6	5	19 687,8	19 685,1	+ 2,7
7	6	19 697,8	19 698,3	- 0,5
Bande 5 248,7 A				
- 9	9	18 843,5	18 843,4	+ 0,1
- 8	8	18 868,0	18 868,9	- 0,9
- 7	7	18 894,0	18 893,3	+ 0,7
- 6	6	18 916,4	18 916,5	- 0,1
- 5	5	18 938,9	18 938,6	+ 0,3
- 4	4	18 959,7	18 959,6	+ 0,1
- 3	3	18 980,7	18 979,5	+ 1,2
- 2	2	18 998,1	18 998,2	- 0,1
- 1	1	19 017,7	19 015,8	+ 1,9
1	0	19 047,1	19 047,5	- 0,4
2	1	19 061,0	19 061,7	- 0,7
3	2	19 073,2	19 074,8	- 1,6
4	3	19 085,4	19 086,7	- 1,3
5	4	19 097,2	19 097,5	- 0,3
6	5	19 107,2	19 107,5	- 0,3
7	6	19 116,7	19 115,7	+ 1,0

TABLEAU I (Suite)

Bande 5 535,0 A

m	J	$\tilde{\nu}$ observé cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ calculé cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{obs.} - \tilde{\nu}_{calc.}$ cm^{-1}
- 1	1	18 030,7	18 031,0	- 0,3
1	0	18 061,7	18 061,1	+ 0,6
2	1	18 074,5	18 074,6	- 0,1
3	2	18 086,2	18 086,9	- 0,7
4	3	18 098,2	18 098,1	+ 0,1
5	4	18 108,5	18 108,3	+ 0,2
Bande 5 597,3 A				
- 8	8	17 680,0	17 680,3	- 0,3
- 7	7	17 704,3	17 704,9	- 0,6
- 6	6	17 728,8	17 728,3	+ 0,5
- 5	5	17 750,1	17 750,5	- 0,4
- 4	4	17 770,7	17 771,7	- 1,0
- 3	3	17 793,0	17 791,6	+ 1,4
- 2	2	17 810,3	17 810,4	- 0,1
- 1	1	17 831,7	17 828,0	+ 3,7
1	0	17 859,7	17 859,9	- 0,2
2	1	17 872,4	17 874,0	- 1,6
3	2	17 885,6	17 887,0	- 1,4
4	3	17 897,7	17 898,9	- 1,2
5	4	17 908,9	17 909,6	- 0,7
6	5	17 920,0	17 919,2	+ 0,8
7	6	17 929,0	17 928,0	+ 1,0
Bande 5 991,0 A				
- 6	6	16 556,5	16 554,7	+ 1,8
- 5	5	16 574,6	16 576,8	- 2,2
- 4	4	16 596,7	16 597,6	- 0,9
- 3	3	16 618,8	16 617,6	+ 1,2
- 2	2	16 635,6	16 636,2	- 0,6
- 1	1	16 655,0	16 653,7	+ 1,3
1	0	16 687,0	16 685,3	+ 1,7
2	1	16 698,2	16 699,4	- 1,2
3	2	16 711,4	16 712,4	- 1,0
4	3	16 724,5	16 724,2	+ 0,3
5	4	16 735,1	16 734,6	+ 0,5

BANDE 5096,8 A



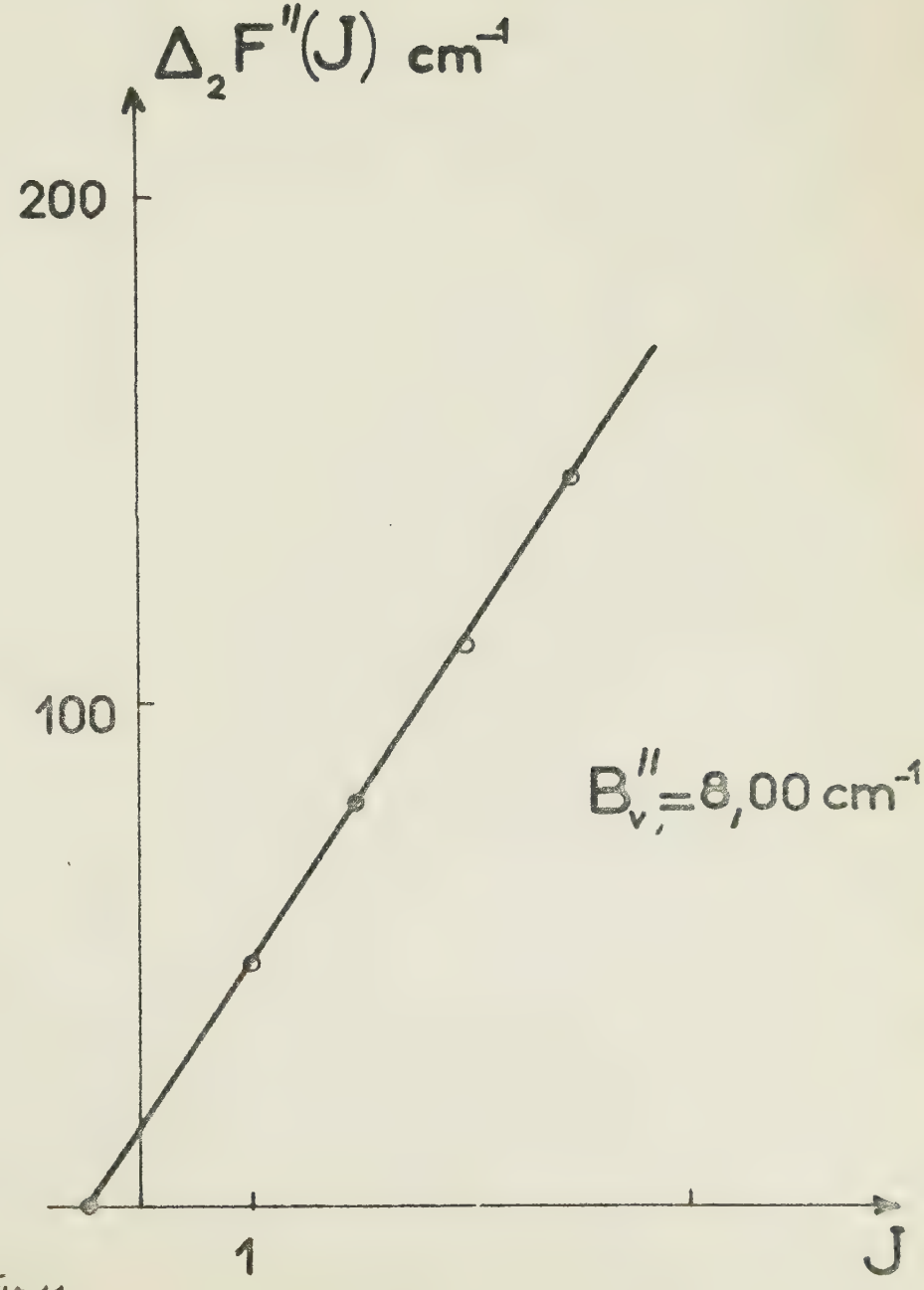
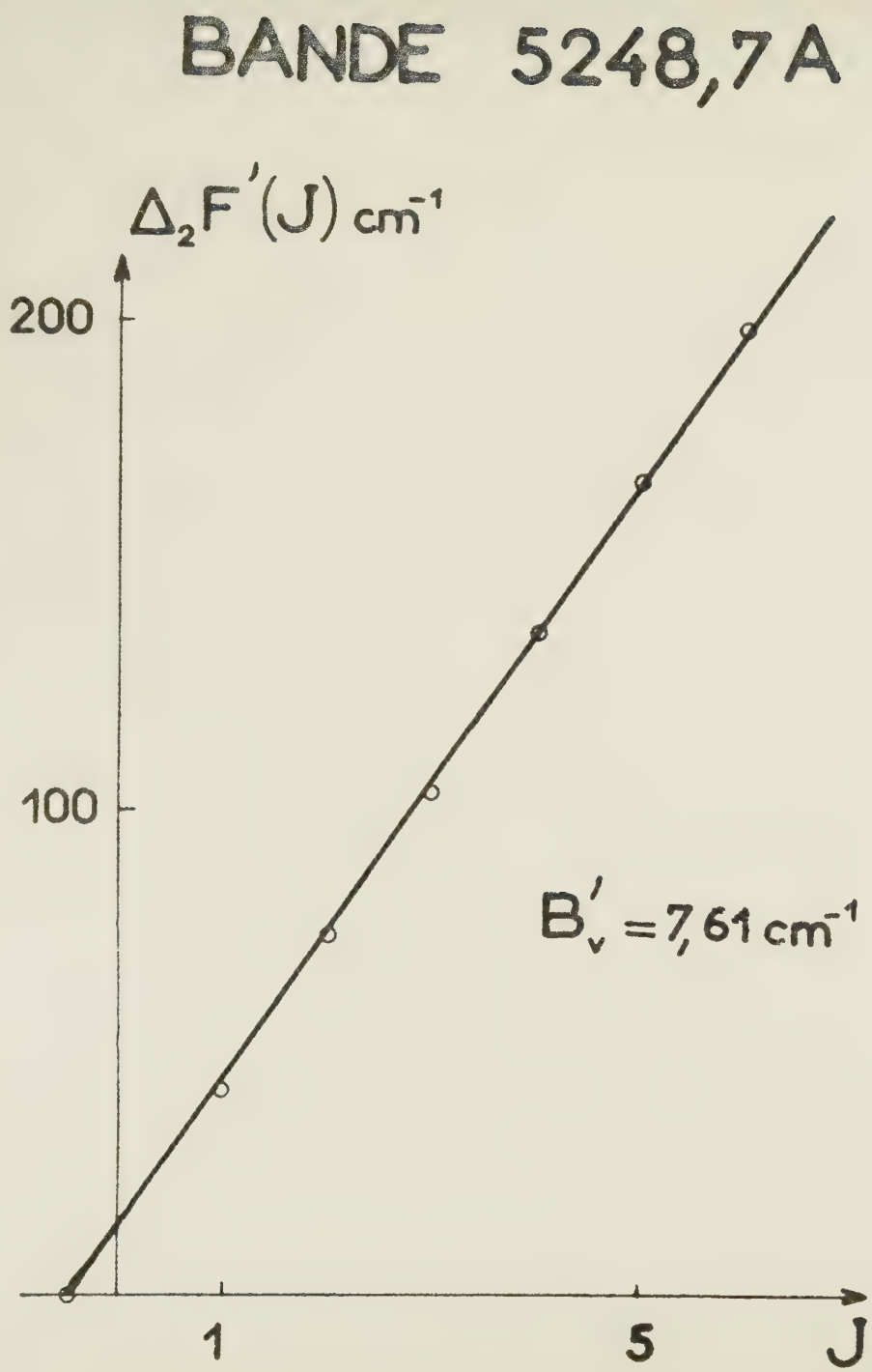


Fig 11

BANDE 5248,7 A



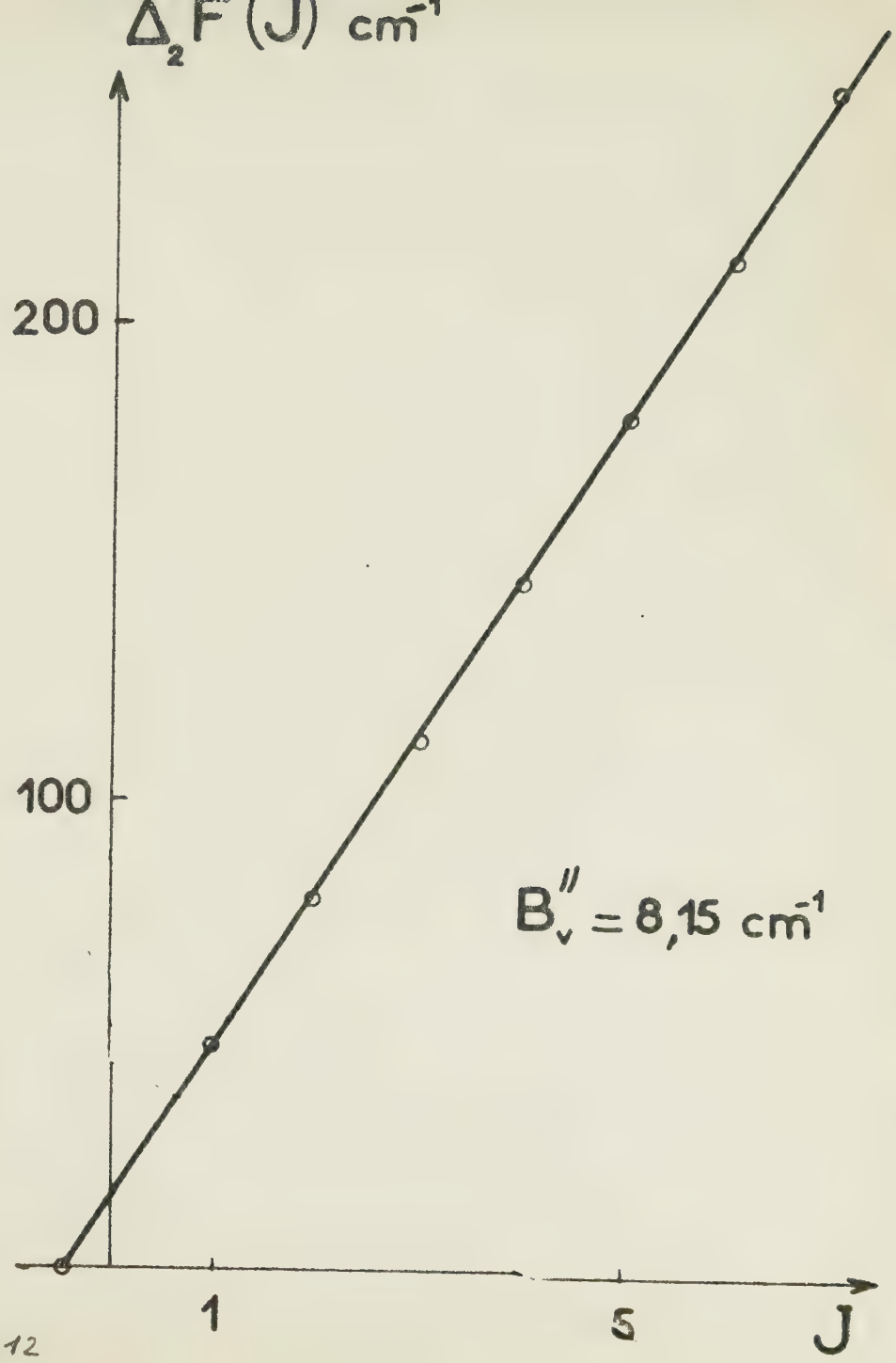


Fig 12

BANDE 5597,3 A

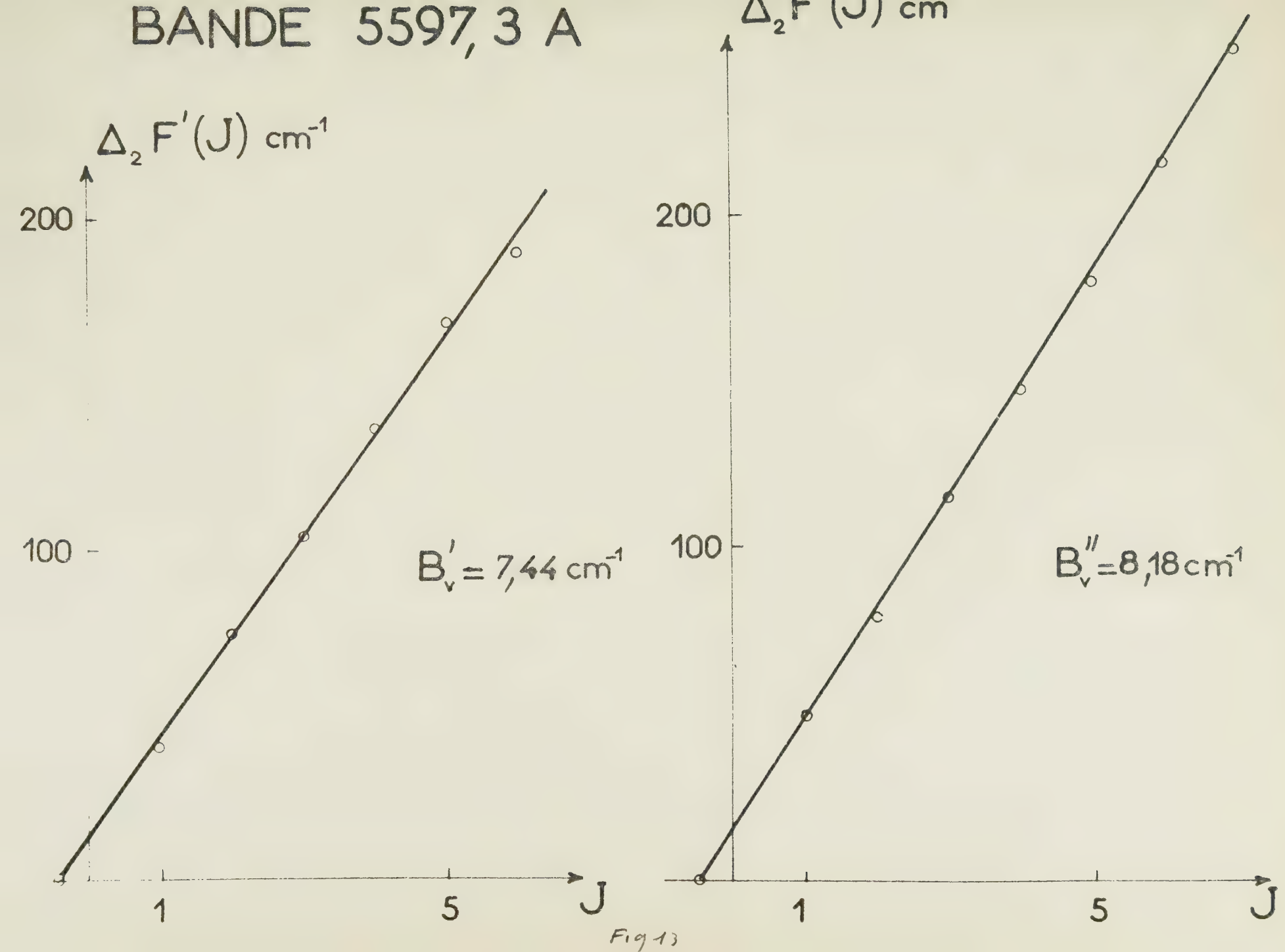


Fig 13

BANDE 5991,0 A

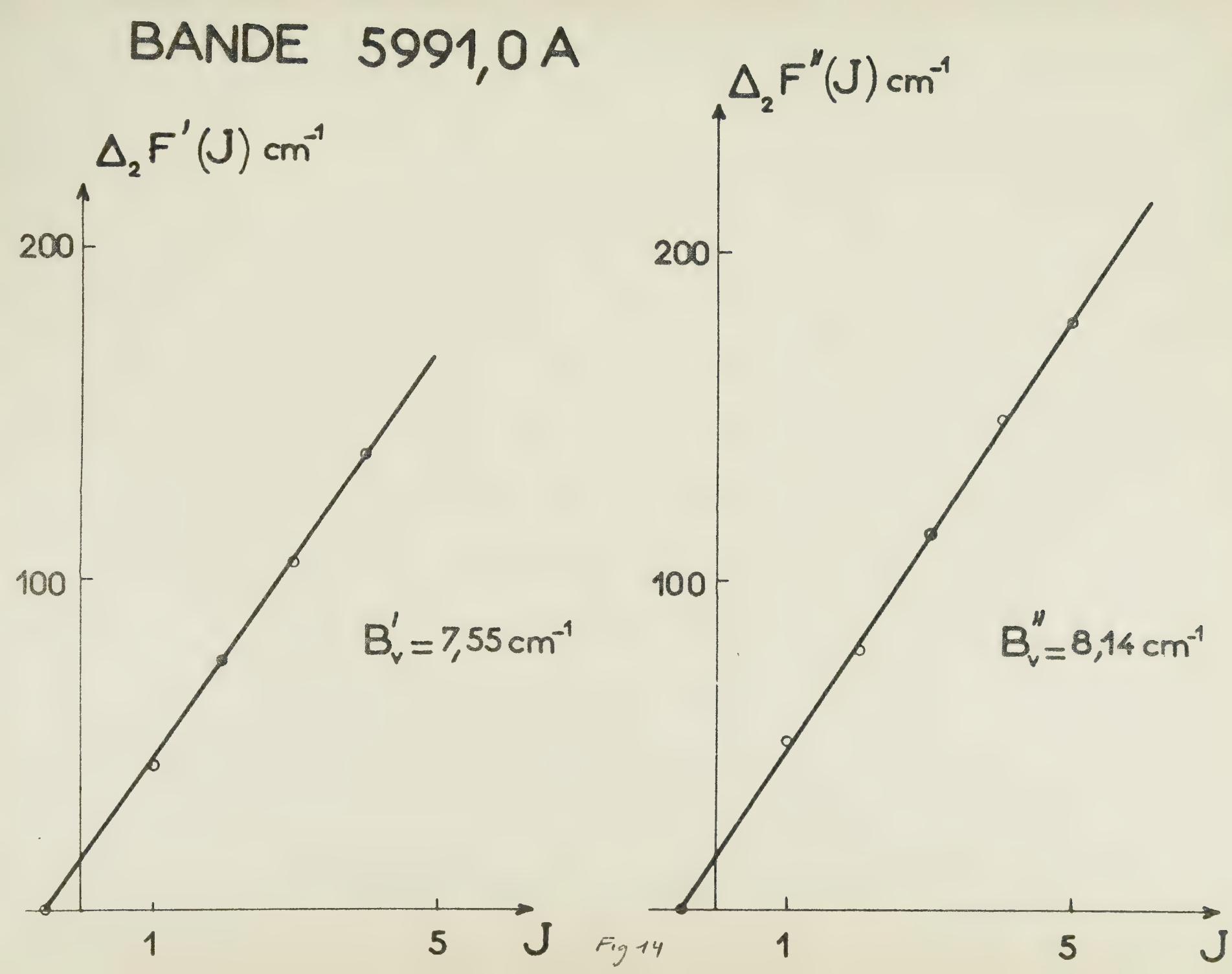


Fig 14

T A B L E A U I I

Bandes λ A	B'_v cm^{-1}		B''_v cm^{-1}	
	Relations de combinaison.	moindres carrés.	Relations de combinaison	moindres carrés
5 096,8	7,86	7,84	8,00	8,06
5 248,7	7,61	7,66	8,15	8,22
5 535,0		7,26		7,81
5 597,3	7,44	7,67	8,18	8,24
5 991,0	7,55	7,62	8,14	8,19

Les valeurs de B ainsi obtenues sont portées dans le tableau II. Dans ce même tableau, figurent également les valeurs de B obtenues à partir des valeurs des pentes des droites représentant $\Delta_2 F(J)$ en fonction de $(J + \frac{1}{2})$. Ces droites sont données sur les figures 11, 12, 13 et 14.

c) Discussion -

Etant donné la simplicité au moins apparente de la structure rotationnelle, l'analyse rotationnelle a été faite dans l'hypothèse d'une molécule diatomique.

Considérons d'abord la possibilité de l'émetteur diatomique homonucléaire P_2. Les premiers chercheurs [1,2] avaient retenu cette hypothèse par analogie avec l'émission due à la molécule S_2 observée dans la combustion de la vapeur de soufre dans l'hydrogène. L'analyse rotationnelle montre que cette hypothèse n'est pas valable. En effet, dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, les poids statistiques des niveaux symétriques et antisymétriques sont dans le rapport $(I + 1)/I$. I étant la valeur du nombre quantique de spin nucléaire. D'autre part, les niveaux de rotation sont alternativement symétriques et antisymétriques suivant la parité de J. Le spin nucléaire 1/2 du phosphore conduirait donc à un rapport des poids statistiques égal à 3/1 entre deux niveaux de rotation consécutifs de P_2. Ceci conduit à une alternance d'intensité dans le même rapport parmi les raies de rotation d'une bande. Cette alternance n'est pas observée dans le spectre. Enfin, même si la raie d'intensité faible n'était pas observée, l'analyse rotationnelle des raies intenses conduirait à une valeur de B beaucoup trop grande pour une molécule telle que P_2. L'hypothèse de l'émetteur diatomique homonucléaire P_2 est à rejeter.

La seule molécule diatomique hétéronucléaire que l'on peut faire intervenir en considérant la nature du système en réaction est le radical PH. Les valeurs des constantes de rotation trouvées au cours de l'analyse précédente pourraient très bien confirmer l'existence de l'émetteur PH. En effet, les valeurs de B''_v sont de l'ordre de 8,2 cm^{-1}. Elles sont légèrement inférieures à la valeur $B_o = 8,412\ cm^{-1}$ admise pour l'état fondamental $^3\Sigma^-$ de PH. La différence peut s'expliquer par le fait que le système de bandes observé met en jeu des niveaux de vibration élevés. Dans ces conditions, le moment d'inertie de la molécule doit être plus grand et on doit observer un B_v inférieur à B_o.

Nous avons dit d'autre part que l'allure des bandes caractérise les transitions $\Sigma - \Sigma$. Jusqu'à présent, nous avons considéré que chaque raie est simple c'est-à-dire que nous admettons que la transition en cause est une transition $^1\Sigma - {}^1\Sigma$. Il est possible que notre dispersion soit insuffisante pour mettre en évidence la structure fine des raies. On peut donc penser que le spectre provient de niveaux Σ de multiplicité supérieure à un.

Passons en revue les états connus et les états possibles de la molécule PH. On en connait actuellement deux : l'état fondamental $^3\Sigma^-$ et un état excité $^3\Pi$. Cependant l'étude des perturbations de cet état $^3\Pi$ a conduit Legay (5) à postuler l'existence d'un état excité $^1\Sigma^+$ perturbateur. Les niveaux observés de la molécule NH peuvent également être examinés à titre indicatif des transitions possible pour PH. Ces niveaux sont dans l'ordre d'énergie croissante $X\ ^3\Sigma^-$, $a\ ^1\Delta$ $b\ ^1\Sigma^+$, $A\ ^3\Pi$, $c\ ^1\Pi$, $d\ ^1\Sigma^+$.

Une transition du type $^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ est l'hypothèse la plus immédiate pour expliquer notre spectre. Elle n'est malheureusement pas observée dans NH, probablement à cause de l'état intermédiaire $^1\Pi$ par lequel passent les transitions.

Il y a également peu de chance pour qu'elle soit responsable de notre spectre : les niveaux $^1\Sigma^+$ sont des niveaux simples, normalement les raies de rotation d'une telle transition doivent être fines, qu'elles appartiennent à la branche P ou à la branche R. Or, l'aspect des deux catégories de raies est ici très différent et celà constitue l'objection la plus forte contre une transition $^1\Sigma - {}^1\Sigma$.

L'hypothèse d'une transition $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ soulève encore plus d'objections. D'abord cette transition est fortement interdite à la fois par la variation du spin total ($\Delta S = 0, \pm 1$) et par la variation de symétrie de la fonction d'onde électronique ($+ \not\longrightarrow -$). D'autre part, si on admet que les règles de sélection précédentes puissent être violées, les règles de sélection entre niveaux de rotation devraient conduire à une structure à trois branches comme le montre la figure 15. Deux de ces branches seraient du type P et R avec $\Delta K = \pm 2$. La troisième serait du type Q ($\Delta K = 0$). Cette dernière n'est pas observée, même dans les bandes très surexposées ; on peut cependant penser qu'elle échappe à l'observation si son intensité est beaucoup plus faible que celle des deux autres branches. Cependant, l'analyse rotationnelle appliquée à la transition électronique $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ donnerait une valeur de B égale à environ la moitié de celle qui a été obtenue précédemment. En effet, les raies de rotation correspondent à des transitions $\Delta K = \pm 2$ alors que l'analyse précédente suppose $\Delta J = \pm 1$. L'hypothèse d'une transition $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$ de PH est donc à exclure.

L'examen de la structure de rotation permet donc d'affirmer déjà que ce spectre ne peut être dû au radical PH, contrairement à l'opinion admise après l'analyse de Ludlam (3).

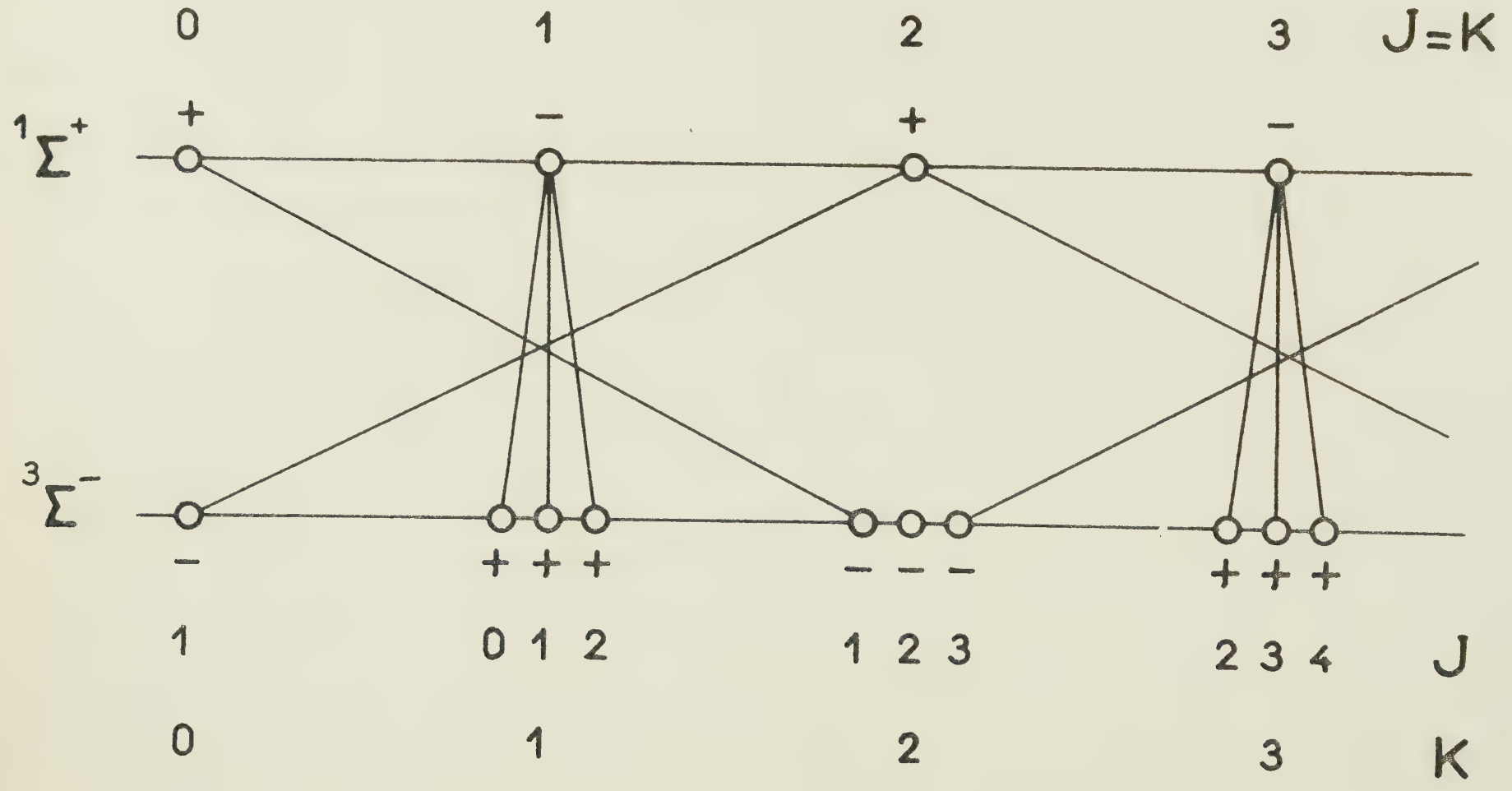


Fig 15

2 - ANALYSE VIBRATIONNELLE

a) Méthode -

D'après la relation (11) pour une molécule diatomique, l'espacement exprimé en cm^{-1} entre le niveau vibrationnel v et le niveau (v + 1) est donné par :

$$\Delta G(v) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v + 1)$$

D'autre part, la différence seconde $\Delta_2 G(v)$ est constante :

$$\Delta_2 G(v) = \Delta G(v + 1) - \Delta G(v) = -2\omega_e x_e$$

A partir des valeurs de $\Delta G(v)$ et $\Delta_2 G(v)$, nous pouvons donc calculer $\omega_e x_e$ et ω_e, par suite la fréquence de vibration de la molécule et la constante de la force de rappel.

L'analyse vibrationnelle consiste donc à déterminer les espacements entre les niveaux de vibration de chacun des deux états électroniques et d'assigner à chaque bande les valeurs de v' et v" correspondantes.

Une série de bandes dont le niveau initial est le même constitue une progression v". Les différences entre les fréquences de ces bandes donnent directement les écarts entre les niveaux de vibration de l'état électronique inférieur. Les progressions v' constituées par les bandes dont le niveau final est le même donnent directement les écarts entre les niveaux de vibration de l'état électronique supérieur. Comme les niveaux de vibration sont grossièrement équidistants (en fait ils se rapprochent progressivement lorsque v croît grâce au : terme $\omega_e x_e$), on repère les progressions en cherchant les bandes dont les intervalles de fréquences sont approximativement égaux et décroissent régulièrement. D'autre part, on doit retrouver entre certaines bandes des différences de fréquences égales lorsqu'elles mettent en jeu les mêmes niveaux de vibration (fig.16).

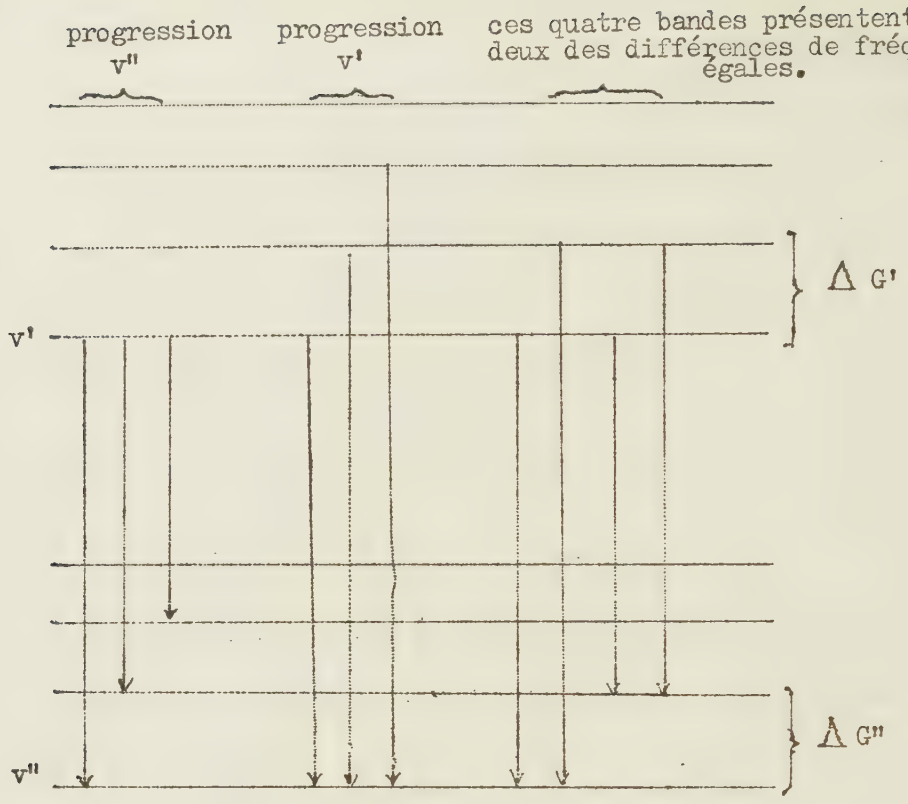


fig. 16

Ces différentes recherches se résument en plaçant les fréquences observées dans un tableau à double entrée, qppelé tableau de Deslandres. Une fois ce tableau construit, les valeurs des constantes de force et d'anharmonicité s'en déduisent facilement à l'aide des considérations précédentes.

Dans le cas d'une molécule polyatomique, il existe plusieurs modes de vibration (modes normaux) caractérisés chacun par un diagramme de niveaux d'énergie analogue à celui d'une molécule diatomique. On est donc conduit dans ce cas, à construire plusieurs tableaux de Deslandres pour des constantes de force et d'anharmonicité différentes.

b) Résu cats -

Les vingt trois bandes observées ont été rassemblées dans le tableau III. La fréquence de la raie R_o, intense et fine, a été choisie dans chaque cas pour repérer la bande. On trouvera également dans ce tableau les intensités estimées visuellement sur les plaques photographiques. Les fréquences sont données dans le vide grâce aux tables de conversion longueur d'onde fréquence de Kayser[8].

Lorsque l'intensité de la bande est cotée à une valeur supérieure ou égale à 3, la raie R_o peut être mesurée avec une erreur inférieure à 0,5 Å ; lorsque l'intensité de la raie est cotée à une valeur inférieure à 3, la mesure peut comporter une erreur de l'ordre de 3 Å .

Nous avons essayé de composer un tableau de Deslandres significatif à partir de ces fréquences. On ne peut trouver aucune progression faisant intervenir l'état fondamental $^3\Sigma^-$ de PH. (quantum de vibration 2 300 cm^{-1}). D'autre part, on ne peut intégrer toutes les bandes dans un seul tableau. On peut par contre mettre en évidence un certain nombre de courtes progressions qui font intervenir des quanta de vibration de l'ordre de 1 175 cm^{-1} et 750 cm^{-1} (tableau IV).

Ces progressions peuvent être rangées dans un tableau de Deslandres (tableau V). Dans ce tableau de Deslandres, nous avons réussi à faire entrer 13 bandes seulement. Les valeurs de v' et v" y sont données à une constante près.

Ce tableau nous montre que les niveaux de vibration de l'état excité s'écartent au lieu de se rapprocher à mesure que l'on va vers les niveaux élevés. Pour les molécules diatomiques, cette perturbation ne se produit qu'avec les hydrures alcalins qui possèdent une courbe de potentiel anormale de l'état excité, due au caractère partiellement ionique de la liaison X - H (X désignant l'alcalin). Dans ce cas, l'écart des niveaux de vibration passe par un maximum, ensuite les niveaux de rapprochent normalement[9,10 et 11].

c) Discussion -

L'analyse vibrationnelle montre que les quanta de vibration sont bien inférieures à 2 300 cm^{-1}, c'est-à-dire aux quanta de vibration de l'état fondamental $^3\Sigma^-$ de PH. Cette constatation contribue à éliminer $^1\Sigma^+ - ^3\Sigma^-$ déjà rejetée à la suite de la discussion de la structure de rotation. D'autre part, l'impossibilité de ranger toutes les bandes dans un seul tableau élimine définitivement l'hypothèse d'une molécule diatomique.

Ainsi, l'analyse rotationnelle et l'analyse vibrationnelle ne semblent pas confirmer l'hypothèse d'une molécule diatomique, malgré la simplicité apparente de la structure des bandes.

3 - REMARQUES SUR LES INTENSITES -

a) Intensité des raies de rotation

La population des niveaux de rotation d'une molécule diatomique est donnée par la relation (18). L'intensité des raies de rotation passe par un maximum pour une certaine valeur de J donnée par la relation (19).

Sur notre spectre, la distribution d'intensité des raies de rotation n'est pas conforme à celle indiquée ci-dessus. En effet, à partir des raies P_1 et R_0 qui sont les plus intenses dans leurs branches respectives, l'intensité diminue régulièrement lorsque J augmente (voir reproduction du spectre fig. 10).

Ce fait contribue à éliminer l'hypothèse d'une transition $\Sigma - \Sigma$ d'une molécule diatomique comme origine du spectre.

b) Intensité des bandes

D'après le principe de Franck-Condon appliqué à une molécule diatomique, pour un niveau vibrationnel de l'état électronique supérieur il existe deux niveaux vibrationnels de l'état électronique inférieur avec lesquels les transitions sont les plus probables (voir fig. 6). Il y a donc deux bandes d'intensité maximum dans une progression v".

L'ensemble de ces bandes d'intensité maximum se dispose dans le tableau de Deslandres suivant une parabole de Condon, dont l'axe est la diagonale principale ([12]).

Dans notre système on ne trouve pas de parabole de Condon (voir tableau V). Remarquons que les bandes partant du niveau vibrationnel $v' = a + 4$ sont plus intenses que les bandes correspondantes partant des niveaux $v' < a + 4$. Le peuplement des niveaux vibrationnels de l'état électronique supérieur n'obéit donc pas à la relation (17) c'est-à-dire que l'excitation de la molécule n'est probablement pas due à une énergie thermique, mais plutôt à l'énergie de la réaction qui a créé la molécule.

TABLEAU III

I	λ A	ν cm^{-1}
1	6 774,6	14 757
1	6 682,3	14 961
1	6 577,0	15 200
3	6 436,4	15 532
3	6 362,3	15 713
3	6 282,7	15 912
< 1	6 195,5	16 136
4	6 101,2	16 386
6	5 991,0	16 687
5	5 922,9	16 879
4	5 849,4	17 091
4	5 698,4	17 544
8	5 597,3	17 860
6	5 535,0	18 062
5	5 425,2	18 427
2	5 366,4	13 629
10	5 248,7	19 047
1	5 210,1	19 188
5	5 096,8	19 614
4	5 019,8	19 915
3	4 879,5	20 488
< 1	4 766,5	20 974
< 1	4 665,8	21 426

TABLEAU IV

I	ν cm^{-1}	ΔG cm^{-1}	I	ν cm^{-1}	ΔG cm^{-1}	I	ν cm^{-1}	ΔG cm^{-1}
1	15 200		1	14 961				
		936			951			
<1	16 136		3	15 912				
		955			967			
4	17 091		5	16 879				
		971			981			
6	18 062		8	17 860				
		985						
10	19 047							
		868						
4	19 915							
1	14 757		4	17 091		10	19 047	
		956			11 179			1 187
3	15 713		3	15 912		8	17 860	
		974			1 155			1 173
6	16 687		1	14 757		6	16 687	
		857						1 155
4	17 544					3	15 532	
		883						
5	18 427		6	18 062	1 183			
			5	16 879	1 166			
			3	15 713				

v' \ v''	b		b + 1		b + 2		b + 3
a	(1) 15 200						
	936						
a + 1	(≤1) 16 136	1 175	(1) 14 961				
	955		951				
a + 2	(4) 17 091	1 179	(3) 15 912	1 155	(1) 14 757		
	971		967		956		
a + 3	(6) 18 062	1 183	(5) 16 879	1 166	(3) 15 713		
	985		981		974		
a + 4	(10) 19 047	1 187	(8) 17 860	1 173	(6) 16 687	1 155	(3) 15 532

TABLEAU V

(L'intensité des bandes est marquée entre parenthèses)

CHAPITRE IV

DISCUSSION GENERALE

L'interprétation des spectres à partir des niveaux d'énergie de PH nous conduit à rejeter définitivement cet émetteur qui avait été généralement admis jusqu'à présent ([3]). Les principaux arguments contre l'attribution du spectre à PH ont été mis en évidence au cours de la discussion des résultats. Rappelons-les brièvement :

1 - Impossibilité d'interpréter la structure observée à partir des niveaux connus de PH ;

2 - Structure fine non résolue probablement complexe ;

3 - Intensité des raies de rotation tout à fait anormale pour une molécule diatomique ;

4 - Impossibilité de loger toutes les fréquences des bandes dans un tableau de Deslandres correspondant à une molécule diatomique ;

5 - Fréquences de vibration trop faible pour une molécule telle que PH ;

6 - Intensité anormale des bandes si on se réfère au principe de Franck-Condon appliqué à une molécule diatomique ;

7 - Déplacement isotopique anormal pour une molécule diatomique.

En effet, un examen préliminaire des clichés obtenus par substitution hydrogène - deutérium met en évidence des déplacements constants de 320 cm^{-1} environ pour certaines bandes et de 70 cm^{-1} pour certaines autres. De tels déplacements constants sont impossibles dans le cas d'une molécule diatomique où le déplacement isotopique varie en fonction des nombres quantiques de vibration des états supérieures et inférieurs.

Devant l'impossibilité d'attribuer le spectre à une molécule diatomique il devient nécessaire d'envisager les molécules polyatomiques possibles. Les arguments qui permettent de supporter une hypothèse quelconque peuvent provenir soit de l'étude spectroscopique, soit de l'étude du processus réactionnel complétée par le bilan énergétique du système.

a) Hypothèses résultant de l'étude spectroscopique -

Les raisonnements spectroscopiques sont délicats à formuler car les connaissances actuelles sur les spectres électroniques des molécules polyatomiques sont encore très peu étendues. Cependant, abstraction faite de la structure fine de chaque raie de rotation, le spectre est simple ; les fréquences des raies de rotation de chaque bande suivent une loi du second degré. La molécule n'est donc pas fortement asymétrique (trois moments d'inertie principaux très différents). Comme aucune alternance d'intensité dans les raies de rotation n'est observée, la molécule n'est non plus linéaire. Elle devrait donc avoir la symétrie très proche du rotateur symétrique.

La molécule PH_2 satisfait à cette condition si l'angle HPH est voisin de 90°. Or cet angle est égal à 93.7° dans PH_3 ([13,14]). Dans ces conditions, le moment d'inertie de PH_2 par rapport à l'axe de symétrie est environ 3,33 g cm^2 ce qui donnera une constante de rotation égale à 8,34 cm^{-1}, valeur très proche de celles que nous avons déterminées expérimentalement (tableau II). (Dans ce calcul un angle de 90° a été utilisé ; la distance P-H utilisée est identique à la distance mesurée dans PH_3 soit 1,419 A). D'autres informations favorisent l'hypothèse de l'émetteur PH_2. Ramsay ([15,16]) en effectuant la photolyse par éclairs de PH_3 a obtenu des spectres d'absorption qu'il a attribués à la molécule PH_2. Ces spectres ont une structure de rotation beaucoup plus compliquée que celle de nos spectres mais mettent en évidence des fréquences de vibration variant entre 887 et 976 cm^{-1}, valeurs qui se rapprochent des nôtres (environ 950 cm^{-1} dans l'un des états électroniques). Enfin Price ([17]), Johns et Herzberg ([18]) ont

obtenu des spectres d'absorption de SH_2 qui, sous faible résolution présentent une structure de rotation analogue à celle que nous observons. Il en est ainsi car la molécule est presque un rotateur symétrique à la fois dans l'état supérieur et dans l'état inférieur (Dans l'état fondamental, l'angle H S H est égal à 92° ([19]). Il est donc possible que nous observions ici un ou deux états électroniques différents de ceux du spectre de Ramsay, ce qui expliquerait la différence de structure de rotation des bandes.

b) Etude du processus réactionnel -

Cette étude semble devoir partir de deux hypothèses différentes concernant la réaction initiale entre les atomes d'hydrogène et les molécules de phosphore P_4.

- La réaction initiale peut être une réaction d'association dans laquelle un seul atome d'hydrogène s'associe avec tout ou partie d'une molécule de phosphore.

- La réaction initiale peut être une réaction d'addition à trois corps dont deux sont des atomes d'hydrogène.

La réaction $H + P_4$ ne peut donner que des composés renfermant plusieurs atomes de phosphore pour un seul atome d'hydrogène. Or, la structure ouverte des raies de rotation indiquant un faible moment d'inertie élimine de telles molécules comme responsable de la chimiluminescence. D'autre part, l'absence des données thermodynamiques concernant ces composés et l'incertitude de leur existence même nous empêchent de formuler tout processus réactionnel dans lequel ils sont incorporés.

La réaction trimoléculaire $(H + H + P_4)$ semble plus convenable comme base de départ pour l'étude du processus réactionnel. Nous avons constaté que la luminescence n'est pas localisée dans une zone de réaction limitée comme un front de flamme, mais au contraire, s'étend dans le tube d'évacuation. Comme il est peu probable qu'une excitation électronique ait une durée de vie suffisamment longue pour qu'elle soit observée loin du point de formation de la molécule, il faut penser qu'un processus retarde la formation de la molécule émettrice. Ce retard

pourrait être expliqué par la faible probabilité d'une réaction trimoléculaire.

Ces considérations nous amènent à examiner le processus réactionnel suivant :

$$H + H + P_4 \longrightarrow 2\,PH + P_2 - 27{,}7 \text{ kcal} \quad (I)$$

$$PH + H \longrightarrow PH_2 + 76{,}5 \text{ Kcal} \quad (II)$$

$$PH + H_2 \longrightarrow PH_3 + 52{,}8 \text{ Kcal} \quad (III)$$

$$PH_2 + H \longrightarrow PH_3 + 79{,}3 \text{ Kcal} \quad (IV)$$

Les chaleurs de réaction ont été calculées à partir des valeurs de chaleurs de formation des réactifs et des produits de réaction tirées pour la plupart des tables de constantes du National Bureau of Standards ([20]). Pour PH et PH_2, ces valeurs sont estimées à 55 et 30 kcal/mol respectivement par Wiles et Winkler ([21]), car il n'y a pas de données expérimentales dans ces deux cas.

La réaction (I) étant endothermique, PH formée ne peut être excitée. Par contre la réaction donnant naissance à PH_2 possède une énergie de 76,5 Kcal (26 800 cm^{-1}) donc suffisante pour le porter au niveau électronique supérieur observé puisque la transition la plus énergétique observée se situe à 21 426 cm^{-1}.

Enfin, PH_3 formée ne peut pas être excitée électroniquement car son spectre électronique se trouve dans l'U.V. lointain (aux environs de 2 000 Å) ce qui demande une énergie d'excitation de l'ordre de 150 kcal/mole. Par contre il est possible que PH_3 soit excitée vibrationnellement, ce qui pourrait être vérifié par l'observation de son émission infrarouge.

La réaction I est peu probable pour deux raisons puisqu'il s'agit d'une triple collision endothermique. Ces objections pourraient être éliminées en considérant la formation de PH à partir des molécules P_2 obtenues par un processus secondaire.

L'expérience montre que P_2 est formé puisqu'un dépôt de phosphore rouge apparaît au cours de la réaction (on sait qu'un jet de vapeur de P_2 se dépose sous forme de phosphore rouge ([22]). L'acte primaire serait donc la formation de P_2 par un processus qu'il est impossible de postuler pour le moment. PH serait ensuite formé par

$$H + H + P_2 \longrightarrow 2\,PH + 27\ Kcal$$

Une telle explication aurait l'avantage de justifier la réaction apparamment identique qui se produit lorsque les atomes d'hydrogène sont en contact avec le phosphore rouge solide (la même luminescence est observée dans ce cas). On peut donc penser que la surface adsorbe un atome d'hydrogène en donnant un complexe S - H (S = surface). Par suite de l'arrivée d'un second atome d'hydrogène, l'apport d'énergie serait suffisant pour extraire du solide deux molécules PH. Ces molécules PH seraient alors soumises aux réactions II,III et IV. Ce mécanisme pourrait également se produire en phase gazeuse si de petites particules de phosphore rouge étaient formées dans le mélange hydrogène partiellement dissocié + vapeur de phosphore.

On peut trouver des preuves à l'appui de l'hypothèse de la réaction d'addition à trois corps en examinant la réaction entre l'hydrogène atomique et la vapeur de soufre. Cette réaction se produit lorsque le soufre solide est chauffé à environ 150°C, donnant une tension de vapeur de l'ordre de 10^{-1} mm de mercure. Un courant d'argon entraîne la vapeur de soufre dans la zone de réaction. La vapeur de soufre qui se trouve à l'état S_8 à basse température, se décompose facilement en S_6, S_4 et S_2. L'action de l'hydrogène atomique produit une luminescence bleue émise par la molécule S_2 (transition $^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$).

Cette luminescence a des caractères très voisins de celle observée avec le phosphore bien que plus localisée au point où les réactifs se mélangent. Les transitions de S_2 observées nécessitent une énergie de l'ordre de 102 kcal par mole, assez voisine de l'énergie libérée par la recombinaison de deux atomes d'hydrogène (103 kcal/mole). Il faut remarquer qu'une énergie aussi élevée ne peut provenir que de la recombinaison de deux atomes d'hydrogène car aucune réaction possible dans le système ne peut fournir une telle énergie. Il est donc raisonnable de postuler dans ce cas une réaction trimoléculaire :

$$H + H + S_2 \longrightarrow H_2 + S_2 ({}^3\Sigma_u^-)$$

C O N C L U S I O N

La chimiluminescence verte caractéristique de la flamme de diffusion hydrogène - oxygène contenant du phosphore a été reproduite par réaction directe entre la vapeur de phosphore et l'hydrogène atomique. L'amélioration des conditions expérimentales a permis d'obtenir une luminescence suffisamment intense pour que des spectres à une résolution relativement bonne soient obtenus.

Le rejet de l'émetteur PH qui avait été généralement admis jusqu'à présent nous a amené à formuler la possibilité de l'émetteur PH_2. Cette hypothèse est basée sur les arguments spectroscopiques et soutenue par un processus réactionnel. Elle ne constitue néanmoins qu'une hypothèse de travail. Il faut encore :

1) Vérifier le processus réactionnel formulé, soit par l'étude chimique proprement dite, soit de préférence par la mise en évidence spectroscopique des individualités chimiques mises en cause telles que PH et PH_3.

2) Développer les arguments spectroscopiques concernant l'émetteur lui-même par l'étude de la substitution hydrogène - deutérium et par l'analyse de la structure fine des raies de rotation dont l'obtention nécessite des moyens adéquats.

LEGENDES DES FIGURES IMPORTANTES

Fig. 8 - Canalisation à vide page 28

Fig. 9 - Cavité résonante utilisée pour la dissociation de l'hydrogène moléculaire. page 30

Fig. 10 - page 36

a) Quelques bandes électroniques observées en émission dans la zone de réaction de l'hydrogène atomique et du phosphore.

Spectrographe à prismes de verre ; ouverture f/4,7 ; largeur de fente 0,06 mm ; plaques Kodak 103 F - Durée d'exposition : 4 heures.

b) Agrandissement de la bande à 5 597,3 A montrant les deux branches P et R.

Mêmes conditions expérimentales sauf : largeur de fente 0,04 mm ; durée d'exposition : 6 heures.

Fig. 11, 12, 13 et 14. page 42

Graphique représentant les relations de combinaison :

$$\Delta_2 F'(J) = f(J)$$

$$\Delta_2 F''(J) = f(J)$$

pour les quatre bandes les plus intenses. Les valeurs de B'_v et B''_v déduites de la pente des droites sont indiquées dans chaque cas.

Fig. 15 - page 50

Structure d'une bande dans l'hypothèse d'une transition électronique $^1\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$.

B I B L I O G R A P H I E

1 - DUSSART - C.R. Acad. Sc. 43, 1126 (1856)

2 - G. SALET - Ann. Chim. 4ème série 28, 56 (1873)

3 - E.B. LUDLAM - J. Chem. Phys. 3, 617, (1935).

4 - R.W.B. PEARSE - Porc. Roy. Soc., 129, 328 (1930).

5 - F. LEGAY - Can. J. Phys. 38, 797, (1960)

6 - L. PAULING et E.B. WILSON - Introduction to quantum mecahnics- Mc. Graw 1935 ; p. 302.

7 - M. PEYRON - J. Chim. Phys. Tome 59, n°1 p. 99 (1962).

8 - H. KAYSER - Tabelle der Schmigungszahlen. Edwards - Edition revue (1944)

9 - A.G. GAYDON et R.W.B. PEARSE - Proc. Roy. Soc. London, 173, 28 (1939).

10 - F.H. CRAWFORD et T. JORGENSEN - Physic. Rev. 47, 932 (1935) et 49, 745 (1936).

11 - G.M. ALMY et A.C. BEILER - Physic. Rev. 61, 476 (1942).

12 - G. HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular Structure - Vol. I : Spectra of Diatomic Molecules - Van Nostrand (1950), p. 175.

13 - H. NIELSEN - J. Chem. Phys. 20, 759 (1952).

14 - V.M. Mc. CONAGHIE et N. NIELSEN - Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 34,455 (1948).

15 - D.A. RAMSAY - Nature 178, 374 (1956).

16 - D.A. RAMSAY - Annals N.Y. Acad. Sci. 67, 485 (1957).

17 - W.C. PRICE - J. Chem. Phys., 4, 147 (1936).

18 - JOHNS et G. HERZBERG - Communication privée.

19 - P.C. CROSS - Phys. Rev. 47, 7 (1935).

20 - Selected Values of Chemical thermodynamic Properties. N.B.S. Circular n°500.

21 - D.M. WILES et C.A. WINKER - J. Phys. Chem. 61, 620 (1957).

22 - H.W. MELVILLE et S.C. GRAY - Trans. Farad. Soc. 32, 271 (1936).

VU :

Les Membres du Jury,

MM. R. BERNARD

Ch. EYRAUD

M. PEYRON

VU
et approuvé :

Pour le Doyen de la Faculté
des Sciences

l'Assesseur,

J. BRACONNIER

VU et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 9 octobre 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université.

P. LOUIS